

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2006

Jozef Varju

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Jozef Varju

Rekombinace a reakce iontů v plazmatu

Katedra elektroniky a vakuové fyziky
Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.
Studijní program: Fyzika
Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Ďakujem pánu Prof. RNDr. Jurajovi Glosíkovi, DrSc. a všetkým ostatným kolegom podieľajúcim sa na projekte HCNH^+ za ich odbornú pomoc, podporu a príjemnú spoluprácu.

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu napísal samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím so zapožičiavaním práce.

V Prahe dňa 29.8.2006

Jozef Varju

Obsah

Abstrakt	3
1 Úvod	4
2 Rekombinácia	7
2.1 Potenciálové krivky	8
2.2 Príklady ión - elektrónovej rekombinácie	10
2.3 Priamy mechanizmus disociatívnej rekombinácie	11
2.4 Nepriamy mechanizmus disociatívnej rekombinácie	12
2.5 Pomer vetvenia disociatívnej rekombinácie	12
2.6 Príklady ión-iónovej rekombinácie.	14
3 Základy absorpčnej spektroskopie	17
3.1 Obsadenie hladín	17
3.2 Rozšírenie spektrálnej čiary	17
3.2.1 Prirodzené rozšírenie	18
3.2.2 Doplerové rozšírenie	19
3.2.3 Zrážkové rozšírenie	20
4 Cavity Ring-Down spektroskopia	20
4.1 Pulzná CRDS	22
4.2 cw-CRDS	22
4.2.1 Rezonátor	23
4.2.2 Plnenie rezonátora	26
4.2.3 Pokles intenzity	27
5 Výpočty	27
5.1 Kinetický Model	28
5.1.1 Reakcie	30
5.1.2 Optimalizácia	33
5.1.3 Integrácia	34
5.2 Spektrum	36
5.2.1 Pôvodne údaje	36
5.2.2 Výpočet partičnej funkcie	40
5.2.3 Výpočet integrálnych absorpčných koeficientov	45
5.3 Odhady intenzít	47
5.3.1 Kinetický model	47
5.3.1 Heated HCN tube	52
6 Experiment	52
6.1 CRDS spektrometer.	52
6.1.1. Lasery	54

6.1.2	Wavemeter	
6.1.3	Optický systém	55
6.1.4	Rezonátor	57
6.1.5	Fotodetektor.	57
6.1.6	Riadenie experimentu.	58
6.2	Microwave Discharge Cell	58
6.2.1	Konštrukcia	58
6.3	Spracovanie Meraní	62
6.3.1	Merania H_2D^+	63
6.3.2	Merania H_3O^+	65
.		
		68
7	Výsledky	69
7.1	Prvá výbojka	72
7.2	Druhá výbojka	73
7.3	Tretia výbojka	
		74
8	Záver	76
	Literatúra	

Abstrakt

Název práce: Rekombinace a reakce iontů v plazmatu

Autor: Jozef Varju

Katedra (ústav): Katedra elektroniky a vakuové fyziky

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.

e-mail vedoucího: juraj.glosik@mff.cuni.cz

Abstrakt: Jednou z nejzaujímavějších otázek současné chemie mezihviezdného priestoru je pomer zastúpenia HCN voči HNC pozorovaný v mezihviezdných plyno-prachových mračnách. Pozorované hodnoty tohto pomeru sa pre rôzne objekty pohybujú v rozsahu od 80:1 do 1:5. Tieto hodnoty predstavujú výrazné odchylenie od termochemickej rovnováhy. Ako vysvetlenie pozorovaných pomerov izomerov bola navrhnutá disociatívna rekombinácia HCNH^+ . Pre štúdium detailov tejto rekombinácie bolo navrhnuté použitie aparatury FALP vybavenej Cavity Ring Down Spektrometrom pracujúcim v blízkej IČ oblasti (IR-CRDS). V rámci tejto práce sme vyvinuli kinetický model popisujúci formávanie HCNH^+/e^- plazmy a následné vytváranie HCN a HNC. Analýzy a diskutované sú experimentálne podmienky a použiteľnosť IR-CRDS pre tento experiment. K potvrdeniu našich analýz boli uskutočnené predbežné experimenty na aparátúre Microwave Discharge Cell (MDC) vybavenej IR-CRDS. Štúdium iónov H_3O^+ a H_2D^+ poslúžilo k vyladeniu experimentu. V plazme obsahujúcej $\text{He}/\text{N}_2/\text{CH}_4$ boli merané absorpčné spektrá potrebné k určeniu frekvencií prechodov nutných pre štúdium produktov rekombinácie HCNH^+ .

Klíčová slova: CRDS, HCNH^+ , Rekombinácia, HCN/HNC, Plazma

Title: Recombination and reactions of ions in plasma

Author: Jozef Varju

Department: Department of Electronics and Vacuum Physics

Supervisor: Prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.

Supervisor's e-mail address: juraj.glosik@mff.cuni.cz

Abstract: One of the most interesting questions in contemporary interstellar chemistry is the HCN/HNC abundance ratio observed in dense interstellar clouds. The observed ratios vary from 80:1 to 1:5 depending on the object under observation. These ratios represent a striking deviation from thermochemical equilibrium. Dissociative recombination of HCNH^+ has been invoked to explain these observations. It is suggested to study details of this recombination using FALP apparatus equipped with NIR Cavity Ringdown Absorption Spectrometer (IR – CRDS). In the presented work we have developed kinetic model describing formation of HCNH^+/e^- plasma and consequent production of HCN and HNC. Analysed and discussed are conditions of experiment and applicability of IR – CRDS for the proposed study. To confirm our analyses the preliminary experiments were carried out using microwave discharge cell equipped with IR – CRDS. Studies of H_3O^+ and H_2D^+ ions were carried out to put together the experiment. The absorption spectra in a plasma containing $\text{He}/\text{N}_2/\text{CH}_4$ were measured in order to determine transition frequencies for study of products of recombination of HCNH^+ ions.

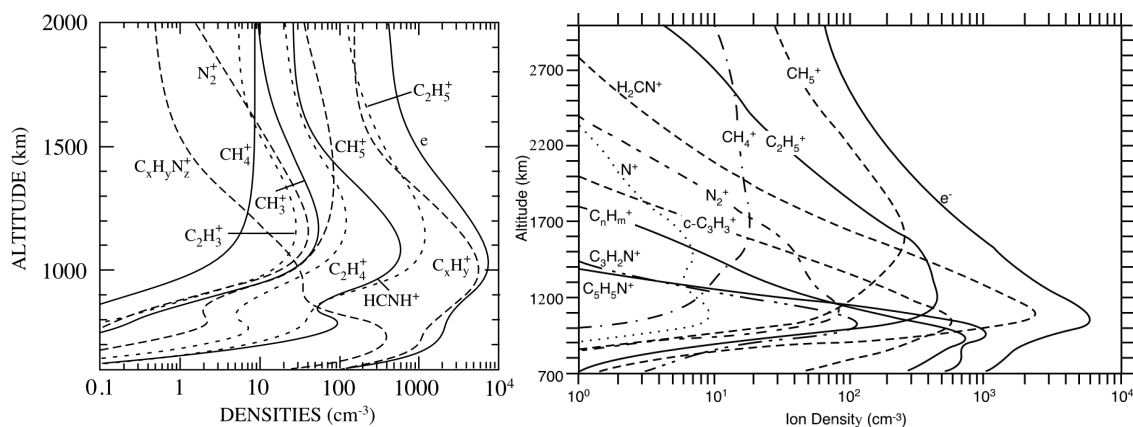
Keywords: CRDS, HCNH^+ , Recombination, HCN/HNC, Plasma

1 Úvod

Do dnes bolo vo vesmíre pozorovaných 129 molekúl a molekulárnych iónov[<http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>]. Fyzikálne modely popisujúce vývoj chemického zloženia vesmírnych telies, ktoré obsahujú tieto molekuly sa nezaobídu bez presnej znalosti jednotlivých reakcií prebiehajúcich medzi týmito molekulami.

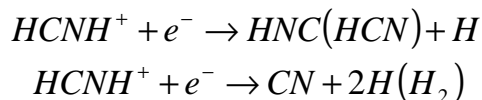
Jednou z týchto molekúl je HCNH^+ . Prvýkrát bol tento ión pozorovaný v medzihviezdnom prostredí roku 1986 v tmavej hmlovine Sgr B2 [1]. Pri tom boli pozorované tri rotačné prechody, $J = 1-0$, $3-2$ a $2-1$ na frekvenciách 74, 148 a 222 GHz. Zlomkové množstvo HCNH^+ odhadli na $3 \cdot 10^{-10}$. Zlomkové množstvo vyjadruje, akú časť daný druh predstavuje z celkovej hmotnosti. Neskôr bol tento ión taktiež pozorovaný v tmavej hmlovine s označením TMC-1. Zlomkové množstvo bolo odhadnuté na $3 \cdot 10^{-9}$ [2]. Presná znalosť vlastností tohto iónu a reakcií, ktorých sa zúčastňuje je dôležitá pre rôzne teoretické modely, napr.: modely atmosfér hviezd s vysokým obsahom uhlíku tzv. *Carbon stars*(*C stars*), modely vývoja planetárnych sústav, medzihviezdných plyno-prachových mračen a atmosfér vesmírnych telies. Práve modely atmosféry saturnovho mesiaca Titanu (viď obrázok 1.1) boli nedávno v centre záujmu. K Titánu sa dostala sonda Cassiny spolu z modulom Huygens ktorý následne zostúpil do jeho atmosféry.

Obrázok 1.1: Výsledky dvoch rôznych modelov atmosféry Saturnovho mesiaca Titanu prevzaté z [3] a [4]



Ión HCNH^+ sa môže vyskytovať vo forme dvoch rôznych izomérov, v lineárnej a formaldehydu podobnej forme. Lineárna forma HCNH^+ je o 3 eV stabilnejšia ako formaldehydová. [5]. Formaldehydová forma však nebola doteraz pozorovaná v medzihviezdnom priestore.

Z reakcií ktorých sa HCNH^+ zúčastňuje je veľký záujem o disociatívnu rekombináciu



Predpokladá sa, že táto reakcia je rozhodujúca pri vytváraní termochemicky nereálneho pomeru HCN a HNC v medzihviezdnych mračnách. Základný stav HNC sa nachádza o 0,63 eV vyššie ako základný stav HCN. Relatívne zastúpenie HNC voči HCN by preto malo byť termodynamicky rovnovážnych systémoch pri teplotách pod 500 K zanedbateľné[6]. Tento pomer sa však vo veľkých plynno-prachových medzihviezdnych mračnách pohybuje v rozmedzí od 80:1 do 1:5 [7,8,9,10]. V teoretických prácach bol spočítaný pomer vznikajúceho HNC/HCN pri disociatívnej rekombinácii HCNH^+ . Výsledná hodnota pomeru produktov podľa týchto prác je približne rovná 1 [11,12,13]. Tieto výpočty potvrdzujú stanovisko, že disociatívna rekombinácia HCNH^+ hraje dôležitú úlohu pri tvorbe ako HCN tak aj HNC v medzihviezdnom priestore. Disociatívna rekombinácia HCNH^+ už taktiež bola študovaná experimentálne na zariadení CRYRING. Boli určené pravdepodobnosti tvorby jednotlivých produktov (tzv. vetviaci pomer) a rýchlostná konštanta disociatívnej rekombinácie [14]. Pravdepodobnosť produkcie častíc o hmotnosti 27 amu, odpovedajúca súčtu kanálov produkujúcich HNC(HCN), bola určená na 67%. Nebol však určený pomer HNC/HCN keďže tieto izoméry nebolo možné v danom experimente odlíšiť.

Určenie zastúpenia HCN a HNC je možné pomocou experimentov so spektroskopickou identifikáciou produkovaných molekúl. Nedávno boli spočítané spektra HNC a HCN až do $18\,000\text{ cm}^{-1}$ nad nulovú energiu HCN. Výsledne zoznamy obsahujú viac než 200 mil. spektrálnych čiar. Pomocou týchto údajov by bolo možné vykonať laboratórne merania, pomeru HNC/HCN, pomocou absorpčnej spektroskopie[15].

Obsahom tejto práce je teoretická a spektroskopická príprava na meranie pomeru produktov disociatívnej rekombinácie HCNH^+ na aparátúre FA - CRDS (*Flowing Afterglow - Cavity Ring Down Spectroscopy*). Konkrétne pomeru pravdepodobností formovania HCN a HNC. Bol navrhnutý mechanizmus formovania HCNH^+ za podmienok prúdiacej dohasínajúcej plazmy - *flowing afterglow*, na základe ktorého bol vypracovaný kinetický model. Po jeho optimalizácii (kapitola 5.1) boli výstupy použité pre odhad intenzít absorpčných čiar HNC a HCN (kapitola 5.3). K odhadu intenzít boli taktiež použité údaje o energetických hladinách a spektrálnych prechodoch získane z [6,15] (viď kapitola 5.2).

Konfigurácia stávajúcej aparátúry FALP (*Flowing Afterglow - Langmuir Probe*) [16, 17] však ešte nebola upravená pre umiestnenie CRDS spektrometra a ani na nej neboli vykonané žiadne merania súvisiace s disociatívnou rekombináciou HCNH^+ . Konštrukcii aparátúry FALP sa preto v tejto práci nevenujeme. Je podaný iba jednoduchý popis princípu fungovania, potrebný k správne pochopeniu návrhu a výsledkov kinetického modelu formovania HCNH^+ . Prevádzané úvahy, odhady, výpočty a merania majú byť základom pre finálnu úpravu aparátúry FALP a pre prípravu meraní. Zvolené podmienky experimentov boli také, aby výsledky boli relevantné pre budúce experimenty na aparátúre

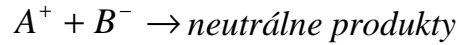
FALP. Robiť merania na aparátúre FALP bez týchto predbežných meraní by bolo takmer nemožné.

Prípravné spektroskopické merania HCN/HNC boli vykonané na aparátúre MDC, ktorej súčasťou je CRDS spektrometer v modifikácii *continuous wave (cw-CRDS)*. Ide o spektroskopickú diagnostickú metódu využívajúcu diódový laser pracujúci v kontinuálnom režime a optický rezonátor vysokej kvality. Princíp techniky CRDS a cw-CRDS je bližšie vysvetlený v kapitole 4. Výsledky týchto spektroskopických meraní sú diskutované v kapitole výsledky. Pred začiatkom spektroskopických meraní HCN/HNC na aparátúre MDC bol celý systém odskúšaný na iónoch H_2D^+ a H_3O^+ . Počas týchto meraní boli rozšírené možnosti spracovania časovo rozlíšených meraní a pridaná možnosť *synchronnej detekcie*. Niektoré týchto meraní už boli publikované [18, 19, 20].

V tejto práci niesu vždy použité jednotky SI a to z historických dôvodov. Vo fyzike plazmy sa ešte stále často používa napr. jednotka *Torr* pre tlak a *sccm* pre prúd plynu. Pre prehľadnosť a možnosť porovnania sú tieto jednotky použité aj v tejto práci.

2 Rekombinácia

Vo fyzike plazmy je proces, pri ktorom dochádza k reakcii opačne nabitých častíc za vzniku neutrálnych produktov, nazývaný *rekombinácia*.



V prvom priblížení je rekombinácia charakterizovaná *účinným prierezom rekombinácie* (σ), prípadne *rýchlostnou konštantou rekombinácie* (α). Rýchlostná konštanta rekombinácie je funkciou teploty plazmy, čo implicitne znamená, že je definovaná pre plazmu v termodynamickej rovnováhe. Niekedy sa ale pojem rýchlostná konštanta rekombinácie používa aj pre neizotermickú plazmu, ktorá je charakterizovaná niekoľkými "teplotami". Pre plazmu, v ktorej je rekombinácia dominantným procesom, platí pre časový vývoj koncentrácie iónov A^+ bilančná rovnica, ktorá sa dá napísať v tvare

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -\alpha \cdot [A^+] \cdot [B^-]. \quad (2.1)$$

Hranaté zátvorky označujú koncentráciu príslušných nosičov náboja. Medzi rýchlostnou konštantou a účinným prierezom platí vzťah

$$\alpha = \langle \sigma v \rangle, \quad (2.2)$$

kde zátvorky značia strednú hodnotu podľa vzťahu

$$\langle \sigma v \rangle = \int_0^{\infty} \sigma(v) v f(v) dv, \quad (2.3)$$

kde $f(v)$ je rýchlostné rozdelenie častíc plazmy.

Pre kvazineutrálnu plazmu platí, že je v nej rovnaká koncentrácia kladných n^+ aj záporných nosičov náboja n^- , $n = n^+ = n^-$. Bilančná rovnica plazmy pre rekombináciu, pri zanedbaní iných procesov, má v takomto prípade tvar

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot n^2. \quad (2.4)$$

Riešením tejto rovnice je vývoj koncentrácie nabitých častíc v čase, ktoré sa najčastejšie zapisuje v tvare

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha \cdot t, \quad (2.5)$$

kde n_0 je počiatočná koncentrácia nabitých častíc.

Podľa toho aké častice rekombinujú rozlišujeme rekombináciu *elektrón-iónovu*, dochádza k záchytu elektrónu na ióne, a rekombináciu *ión-iónovu*, pri ktorej dochádza k reakcii dvoch opačne nabitých iónov.

2.1 Potenciálové krivky

V prípadoch, kde priestorové rozloženie potenciálnej energie systému závisí len na jednom parametre, môžeme tento priebeh zobraziť v dvojrozmernom grafe. Takéto priebehy nazývame potenciálové krivky. V prípadoch, kde nemožno závislosť potenciálnej energie vyjadriť jedným parametrom, nazývame tieto viacrozmerné závislosti potenciálovým plochami, resp. potenciálovými nadplochami (*Potential energy surfaces = PES*).

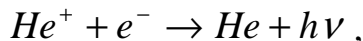
2.2 Príklady ión - elektrónovej rekombinácie

- (a) $e^- + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$
- (b) $e^- + A^+ \rightarrow A_R^{**} \rightarrow A + h\nu$
- (c) $e^- + e^- + A^+ \rightarrow A^* + e + h\nu$
- (d) $e^- + A^+ + M \rightarrow A + M$
- (e) $h\nu + e^- + A^+ \rightarrow A + 2h\nu$
- (f) $e^- + AB^+ \rightarrow A + B$

(a) Žiarivá rekombinácia

Je inverzným procesom k fotoionizácii. Ak predpokladáme, že sa k iónu priblíži pomalý (termálny) elektrón, môžeme si na krátku chvíľu (10^{-15} s) tento systém predstaviť ako atóm v excitovanom stave s elektrónom na vzdialenom orbite. Vo väčšine prípadov sa elektrón bude ďalej pohybovať z nezmenenou rýchlosťou, ale iným smerom vplyvom elektrického poľa jadra. Ak elektrón počas svojho priblíženia, keď je časťou kvazi atómu,

vykoná prechod na nižšiu hladinu, vyžiariac pritom fotón, tak prichádza o svoju energiu a zostáva zachytený v teraz už neutrálnom atóme. Rýchlostná konštanta je radovo 10^{-10} - 10^{-12} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Týmto procesom prebieha napríklad rekombinácia hélia



s rýchlostnou konštantou $\sim 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ pri 300 K [21]

(b) Dvojelektrónová rekombinácia

Prichádzajúci elektrón excituje viazaný elektrón na vyššiu hladinu a sám je zachytený v excitovanom (Rydbergovom) stave. Ďalej môže vplyvom elektrón-elektronovej repulzie dôjsť k autoionizácii. Ak však vnútorný elektrón vykoná žiarivý prechod naspäť do základného stavu predtým než dôjde k autoionizácii, tak atóm nemá dostatok energie na odpudenie vzdialenejšieho elektrónu a ten zostáva viazaný v excitovanom stave. Rýchlostná konštanta je radovo 10^{-10} - $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$. [22]

(c) Zrážková žiarivá rekombinácia

Dochádza k nej v plazme z dostatočne vysokou hustotou elektrónov. Energia rekombinujúceho atómu a elektrónu je disipovaná zrážkami s ostatnými elektrónmi a žiarivými prechodmi na nižšie hladiny. Rýchlostná konštanta tohto procesu vykazuje silnú závislosť na teplote úmernú $T^{-4,5}$. Preto sa stáva dôležitým procesom taktiež pri kryogénnych teplotách. [21]

(d) Ternárna rekombinácia

Elektrón je zachytený v excitovanom stave a je postupne deexcitovaný zrážkami z neutrálnym plynom. Pri každej elastickej zrážke z neutrálnym atómom je však energia predaná atómu neutrálneho plynu približne $\sim 2m_e/M_M$. Ternárna rekombinácia prebieha rýchlejšie ako ako neutrálny plyn M použijeme molekulárny plyn, ktorý dokáže pri zrážke absorbovať viac energie cez vibračné a rotačné vybudenie.

(e) Stimulovaná žiarivá rekombinácia

Ak plazmou necháme prechádzať intenzívny laserový zväzok, tak môže dôjsť k stimulovanej emisii žiarenia. Tým zvýšime pravdepodobnosť prechodov medzi hladinami, ktorých rozdiel energií je blízko energií fotónu laseru. Správnou voľbou frekvencie laseru môžeme teda podporiť žiarivú rekombináciu.

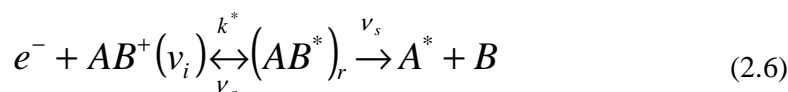
(f) Disociatívna rekombinácia

Je to najrýchlejšie prebiehajúci typ rekombinácie z rýchlostnou konštantou radovo $\sim 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ [23]. Je dostatočne rýchla na to, aby sme v prípade väčšiny molekulárnych iónov mohli zanedbať ostatné typy rekombinácie, napríklad u $\text{O}_2^+ + e^- \rightarrow \text{O} + \text{O}$. Prebytočnú energiu a hybnosť reaktantov po rekombinácii odnášajú jednotlivé produkty disociácie vo forme kinetickej energie a vnútorného vybudenia. Existuje viacero

mechanizmov ktorými disociatívna rekombinácia môže prebiehať v závislosti od vzájomných polôh PES. Dva hlavné mechanizmy disociatívnej rekombinácie sú priamy a nepriamy.

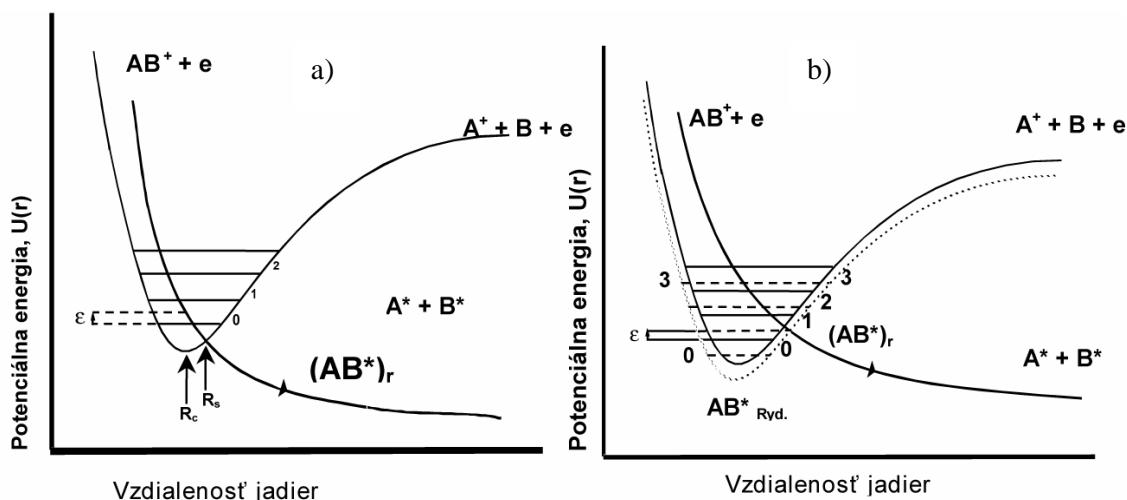
2.3 Priamy mechanizmus disociatívnej rekombinácie

Prilietavajúci elektrón excituje elektrón molekulárneho iónu a je rezonančne zachytení molekulárnym iónom, ktorého atómové jadrá sú vo vzdialenosti R_c . Záchyt je realizovaný cez vertikálny Franck-Condonov prechod do repulzívneho stavu r dvojnásobne excitovanej molekuly AB^* . Tento záchyt sa deje s frekvenciou ν^* . Po záchyte dochádza k zrýchľovaniu vzdďľovania jadier molekuly. Ďalší vývoj systému je riadený dvoma konkurenčnými procesmi, spätnou autoionizáciou s frekvenciou ν_a a disociáciou s frekvenciou ν_s . Ak elektronicky excitované neutrálne fragmenty zrýchlia cez vzájomnú vzdialenosť R_s , nazývanú stabilizačný bod, tak rastúca energia relatívnej separácie zredukuje energiu elektrónov do tej miery, že autoionizácia je takmer vylúčená a neutralizácia sa stáva permanentnou. Kinetická energia elektrónu je efektívne presunutá do pohybu jadier, ale nie priamou zrážkou ale preskupením celého elektrónového oblaku. Grafické znázornenie PES priameho mechanizmu rekombinácie je na obrázku 2.1a). Schematický môžeme tento proces zapísať



Nie všetky molekulárne ióny môžu disociatívne rekombinovať týmto mechanizmom. K tomu je potrebné aby príslušné potenciálové krivky, ktoré sa celého procesu zúčastňujú mali vhodnú vzájomnú polohu. Tak aby dochádzalo k takému kríženiu potenciálových

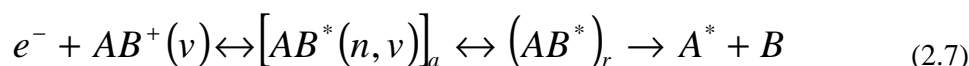
Obrázok 2.1: Príklad PES pre priamy a nepriamy mechanizmus disociatívnej rekombinácie



kriviek, ktoré umožňujú vyššie spomínaný vertikálny prechod podľa Franck-Condonovho princípu. Rekombináciu priamym mechanizmom môžu vyvolať elektróny z relatívne širokým a spojitým spektrom energie ϵ . Rozsah tohto spektra je určený vzájomnou polohou príslušných potenciálových kriviek. [22]

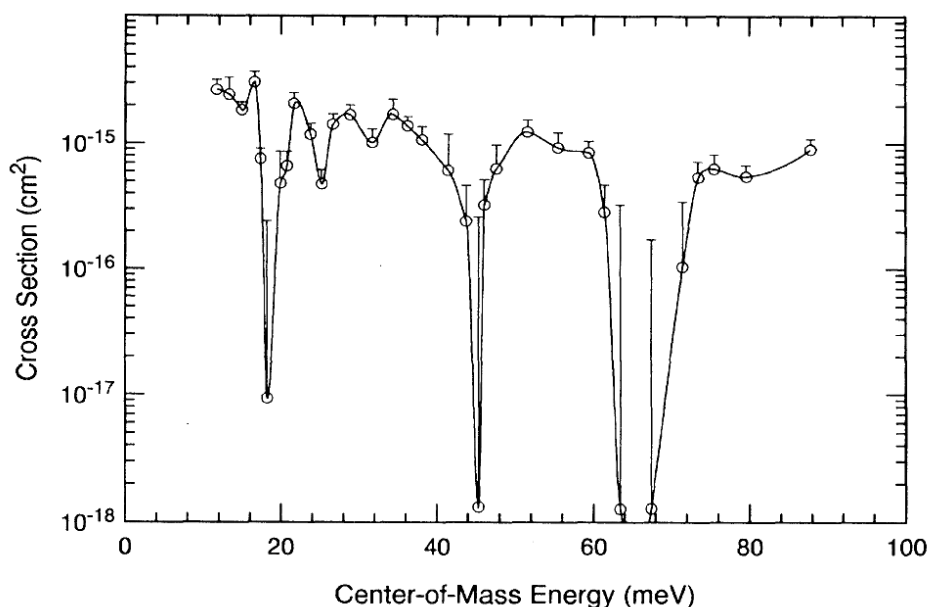
2.4 Nepriamy mechanizmus disociatívnej rekombinácie

Elektrón je zachytený molekulárnym iónom a jeho energia je využitá na vibračné excitovanie iónu do príťažlivého (a - attractive) vibračne excitovaného (v) Rydbergovho stavu (n) vid' obr. 2.1b). Z tohto stavu potom ión prechádza do rôznych disociačných stavov, ktoré odpovedajú jednotlivým kanálom disociatívnej rekombinácie [22]. Schematicky zapísane



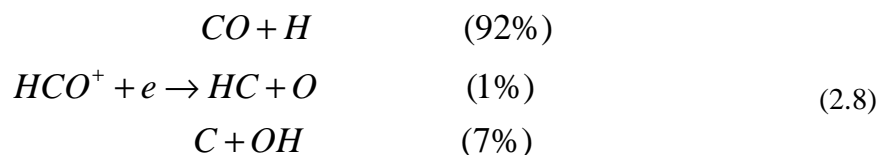
Energie elektrónov ϵ , ktoré sa podieľajú na nepriamom mechanizme rekombinácie musia mať špecifické hodnoty energie blízke energiám Rydbergových hladín. Preto sú pre tento mechanizmus charakteristické úzke rezonančné piky v celkovom účinnom priereze rekombinácie (vid' obr. 2.2).

Obrázok 2.2: Experimentálne zistená závislosť účinného prierezu disociatívnej rekombinácie H_2^+ na energii častíc. Prevzaté z [24]



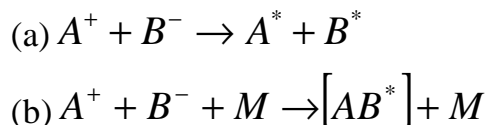
2.5 Pomer vetvenia disociatívnej rekombinácie

Ak sa polyatomárny ión rozpadá pri disociatívnej rekombinácii, existuje niekoľko rôznych možností aké produkty vzniknú touto reakciou. Možným výsledkom disociatívnej rekombinácie sa hovorí *kanály* (anglicky channels) disociatívnej rekombinácie. Pomer pravdepodobnosti jednotlivých kanálov sa nazýva *branching ratio*, alebo pomer vetvenia. Príklad disociatívna rekombinácia HCO^+



Rýchlostná konštanta ma hodnotu $3.10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [25] Pravdepodobnosti pre jednotlivé kanály disociatívnej rekombinácie sú dane vzájomnými polohami PES počiatočných a jednotlivých koncových stavov.

2.6 Príklady ión-iónovej rekombinácie



Ión iónová rekombinácia sa v plazme prejavuje len v prípade prítomnosti záporných iónov, napríklad v plazme obsahujúcej kyslík, vodík alebo dusík.

(a) Vzájomná rekombinácia

Prebieha procesom podobným ako prenos náboja. Ak medzi potenciálovými krivkami počiatočného a koncového stavu dochádza k *pseudokríženiu*[22], tak v jeho blízkosti je určitá pravdepodobnosť že systém prejde do stavu AB . Nasleduje prenos elektrónu a výsledné produkty A^* a B^* sa začnú vzdďaľovať. Energia ktorá je uvoľnená pri prenose elektrónu je premenená na kinetickú a potenciálnu energiu produktov.

(b) Ternárna ión-iónová rekombinácia

Pri tlaku vyššom ako niekoľko torr sa stáva hlavným procesom ternárna rekombinácia. Neutrálny plyn C odoberá zrážkami energiu iónom, ktorú získali pri vzájomnom približovaní v elektrickom poli, takže vysoko excitované stavy AB^* , ktoré

takto vznikli, sú kaskádovito deexcitované do nižšie ležiacich stabilných hladín. Výsledný produkt AB sa môže, ale nemusí, ďalej rozpadat'. Z rastúcim tlakom sa vplyvom častejších zrážok zvyšuje efektivita prenosu energie z excitovaného AB^* a tým sa zvyšuje aj rýchlostná konštanta rekombinácie. Pri vysokých tlakoch však zrážky z neutrálnym plynom bránia približovaniu opačne nabitých iónov a vzájomnej rekombinácii. Rýchlostná konštanta má maximum pri tlakoch okolo 1 atm. a dosahuje rádovo $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

3 Základy absorpčnej spektroskopie

Absorpčná spektroskopia ako experimentálna technika je vo veľkej obľube už niekoľko desaťročí. V chémii je bežne používaná na určovanie koncentrácií látok v roztokoch. Jej základným princípom je meranie zmien intenzity svetla po prechode skúmaným prostredím (fotoabsorpcia). Ako zdroj svetla môže byť použitý laser alebo taktiež svetlo vzdialených hviezd. Pri diagnostike plazmy je absorpčná spektroskopia často používaná pre jej schopnosť sledovať parametre jednotlivých kvantových stavov zložiek plazmy. Nevýhodou absorpčnej spektroskopie v klasickom usporiadaní je nízka citlivosť pri malých koncentráciách, alebo pri slabo absorbujúcich látkach. Ďalšou nevýhodou je potreba kalibrácie detektoru.

Jednou z možností merania fotoabsorpcie je použiť zdroj koherentného monochromatického žiarenia, akým je napríklad laser s laditeľnou vlnovou dĺžkou. Ďalšou možnosťou je použiť biele svetlo ktoré po prechode absorbujúcim prostredím rozložíme na jednotlivé vlnové dĺžky za pomoci optického hranola, alebo difrakčnej mriežky. Útlm intenzity svetla prechádzajúceho látkou je spôsobený absorpciou fotónov na atónoch a molekulách skúmanej látky. Úbytok fotónov na danej vlnovej dĺžke je daný účinným prierezom fotoabsorpcie na danej vlnovej dĺžke a počtom absorbujúcich častíc. Z kvantovej mechaniky vieme, že pre atómy a molekuly existujú diskrétné energetické hladiny odpovedajúce rôznym kvantovým stavom, v ktorých sa daný atóm alebo molekula môže nachádzať. Tieto hladiny odpovedajú rôznemu elektronickému a rotačno-vibračnému vybudeniu. Medzi týmito hladinami môže dochádzať k prechodom. Tie môžu byť žiarivé alebo nežiarivé, podľa toho či k zmene energetického stavu dochádza vplyvom fotónu alebo iným mechanizmom. Tieto prechody sa riadia kvantovými výberovými pravidlami, podľa ktorých ich zjednodušene delíme na zakázané a povolené. Každému prechodu odpovedá energetická zmena, ktorá je rovná rozdielu potenciálnych energií hladín medzi ktorými prechod prebehol. V prípade žiarivého prechodu odpovedá toto energetické kvantum fotónu špecifickej vlnovej dĺžky. Jednotlivým žiarivým prechodom teda odpovedajú rozdielne pravdepodobnosti prechodu a vlnové dĺžky fotónov. Výsledná intenzita svetla na danej vlnovej dĺžke je úmerná pravdepodobnosti príslušného kvantového prechodu. To isté platí aj o intenzite absorpcie. V nameranej frekvenčnej závislosti fotoabsorpcie odpovedajú prechodom jednotlivé *absorbčné čiary*(*píky*). Tieto absorbčné čiary môžu byť za určitých podmienok použité k výpočtu koncentrácií častíc v príslušných energetických stavoch.

Pri prechode monochromatického svetelného lúča s intenzitou I , a frekvenciou ν , homogénnym absorbujúcim prostredím dochádza k útlmu intenzity. Ten je úmerný absorbčnému koeficientu α a intenzite svetla $I(x, \nu)$ podľa Lambert-Beerovho vzťahu

$$\frac{dI(x, \nu)}{dx} = -\alpha(\nu)I(x, \nu), \quad (3.1)$$

kde x je vzdialenosť od vstupu svetla do prostredia, v ktorom meriame absorpciu. Riešením tejto rovnice je exponenciálny úbytok intenzity svetla zo vzrastajúcou priestorovou súradnicou x . Ako počiatočnú podmienku použijeme hodnotu intenzity v $x = 0$, $I(x=0, \nu)$

$$I(x, \nu) = I(x=0, \nu) e^{-\alpha(\nu)x}. \quad (3.2)$$

Pre potreby absorpčnej spektroskopie sa zavádza účinný prierez foto absorpcie $\sigma(\nu)$ ako

$$\alpha(x, \nu) = N(x)\sigma(\nu), \quad (3.3)$$

kde $N(x)$ je koncentrácia absorbujúcich častíc vo vzdialenosti x . Slúži na charakterizáciu sily absorpčnej čiary. Na charakterizáciu tvaru čiary sa zavádza funkcia tvaru čiary $g(\nu)$ pre ktorú platí

$$\sigma(\nu) = Sg(\nu), \quad (3.4)$$

kde S je *integrálny absorpčný koeficient* (i.a.k.), ktorý vyjadruje vlastnú silu absorpčnej čiary. Funkcia tvaru čiary $g(\nu)$ je normovaná na jednotku

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (3.5)$$

Pre absorpčný koeficient odpovedajúci prechodu z hladiny m na hladinu n platí výraz

$$\int_0^{\infty} \alpha(\nu) d\nu = \frac{\Delta E}{c} (N_m - N_n) B_{mn}, \quad (3.6)$$

kde ΔE je rozdiel potenciálnych energií hladín zúčastňujúcich sa prechodu, B_{mn} je Einsteinov koeficient absorpcie, N_m a N_n sú koncentrácie molekúl v stave n a stave m .

Absorbancia svetla A' je zavedená ako záporne vzatý prirodzený logaritmus pomeru intenzít svetla pred a po prechode absorbujúcim prostredím

$$A' = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (3.7)$$

V niektorých prípadoch sa k zavedeniu absorpcie namiesto prirodzeného logaritmu používa logaritmus zo základom 10. S vyjadrenia Lambert-Beerovho zákona (3.1) vyplýva pre hodnotu absorpcie v homogénnom prostredí

$$A'(\nu) = \alpha(\nu)L. \quad (3.8)$$

V prípade nehomogénneho prostredia

$$A' = \int_0^L \sigma(\nu)n(x)dx. \quad (3.9)$$

Na rozdiel od absorpcie sa *absorpcia* svetla A prechádzajúceho absorpčným prostredím zavádza ako

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0}. \quad (3.10)$$

V prípade nehomogénneho prostredia môžeme tento výraz vyjadriť ako

$$A = 1 - \exp\left[-\int_0^L \sigma(\nu)N(x)dx\right] = 1 - \exp\left[-\int_0^L \alpha(x, \nu)dx\right]. \quad (3.11)$$

Ak môžeme predpokladať že absorpcia je slabá, tak je možné exponenciálu nahradiť Taylorovým rozvojom

$$A(\nu) \approx \int_0^L \alpha(x, \nu)dx. \quad (3.12)$$

Ak sa svetelný lúč pohybuje v homogénnom prostredí, tj. nemení sa koncentrácia absorbujúcich častíc, môžeme absorpčný koeficient vybrať pred integrál.

$$A(\nu) \approx \alpha(\nu)L = \sigma(\nu)NL. \quad (3.13)$$

V prípade keď sa koncentrácia absorbujúcich častíc na dráhe lúča mení, ale nemení sa účinný prierez fotoabsorpcie môžeme ho vybrať pred integrál.

$$A(\nu) = \sigma(\nu) \int_0^L N(x) dx \quad (3.14)$$

Integrál koncentrácie v tomto výraze sa nazýva *stĺpcová hustota*. Pre stĺpcovú hustotu N_c v homogénnom prostredí dĺžky L platí

$$N_c = N \cdot L. \quad (3.15)$$

3.1 Obsadenie hladín

Ak uvažujeme súbor identických molekúl v Termodynamickej rovnováhe pri teplote T tak obsadenie energetických hladín sa riadi *Boltzmanovým rozdelením*. Pravdepodobnosť $P(E_m)$, že ľubovoľný atóm je na hladine E_m je

$$P(E_m) = \frac{d_m}{Q} e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (3.16)$$

kde Q je stavová suma, tiež nazývaná *Partičná funkcia*. d_m je degeneračný faktor, predstavuje počet stavov odpovedajúcich energetickej hladine E_m .

3.2 Rozšírenie spektrálnej čiary

3.2.1 Prirodzene rozšírenie

Každá atómová hladina má dobu života τ , ktorá je prevrátenou hodnotou rýchlosti úbytku obsadenia danej hladiny prechodmi na nižšie hladiny. Z dobou života hladiny je taktiež spojená neurčitosť doby obsadenia danej hladiny. Z Heisenbergovho princípu neurčitosti plynie že tejto neurčitosti v dobe obsadenia odpovedá neurčitosť v energii. Pre hladinu z dobou života τ je energetické rozšírenie $\Delta E = h/2\pi\tau = h\Delta\nu$, $\Delta\nu$ je príslušné frekvenčné rozšírenie emitovaných fotónov[26]. Ak teda uvažujeme prechod medzi hladinami n a m , ktorým odpovedajú doby života τ_n a τ_m , bude energetické rozšírenie prechodu

$$\Delta E = \Delta E_n + \Delta E_m = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right). \quad (3.17)$$

Výsledná frekvenčná šírka prechodu sa nazýva šírka spektrálnej čiary daná dobou života, alebo prirodzená šírka spektrálnej čiary. Je daná

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right). \quad (3.18)$$

Toto rozšírenie je symetrické okolo frekvencie $\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$ a funkcia tvaru čiary má Lorentzovský profil

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\nu - \nu_{nm})^2 + (\Delta\nu/2)^2}. \quad (3.19)$$

3.2.2 Dopplerové rozšírenie

Pri pohybu častíc plynu voči zdroju svetla dochádza vplyvom Dopplerovho javu k posunu frekvencii fotónov absorbovaných, alebo emitovaných, pohybujúcou sa časticou. Pre potreby diagnostiky nízкотеплотnej plazmy sa za predpokladu Maxwellovho rozdelenia rýchlosti používa Gaussovska aproximacia tvaru čiary

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma_D^2}\right], \quad (3.20)$$

kde

$$\sigma_D = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{k_b T}{M} \right)^{1/2}, \quad (3.21)$$

kde T je teplota častíc, M je hmotnosť častíc. Pre získanie plnej šírky čiary v polovičke maxima (FWHM) musíme ešte výraz vynásobiť faktorom $2(2\ln 2)^{1/2} = 2,35$

$$\Delta\nu = 2.35\sigma_D. \quad (3.22)$$

Kinetickú teplotu častíc ktorých spektrálne čiary sú Dopplerovsky rozšírené získame z jej pološírky ako

$$T = \frac{\Delta \nu^2}{\nu_0^2} \frac{M}{4k_b} c^2. \quad (3.23)$$

3.2.2 Zrážkové rozšírenie

Zrážkové rozšírenie spektrálnej čiary je spôsobené pružnými a nepružnými zrážkami absorbujúcej (emitujúcej) častice so zvyšnými časticami plynu. Nepružné zrážky, pri ktorých dochádza k výmene energie, vedú k prechodom medzi energetickými hladinami. To ovplyvňuje doby života zúčastnených hladín a tým ovplyvňuje aj šírku príslušných spektrálnych čiar. Pri pružných zrážkach nedochádza k výmene energie, ale pri každej zrážke dochádza k náhodnej zmene fáze vlnovej funkcie príslušnej energetickej hladiny. To vedie k jej frekvenčnému rozšíreniu. Toto frekvenčné rozšírenie má Lorentzovský tvar s pološírkou

$$\Delta \nu = \frac{f_{col}}{\pi}, \quad (3.24)$$

kde f_{col} je frekvencia zrážok z okolitými časticami, stredný počet zrážok za sekundu. Ak máme plyn z koncentráciou N a zrážkovou rýchlostnou konštantou k_{col} tak môžeme zrážkovú frekvenciu vypočítať ako

$$f_{col} = k_{col} N. \quad (3.25)$$

Na príklad, pri tlaku 100 torr a teplote 300 K je zrážková frekvencia molekúl vody $f = 7,6 \cdot 10^8 \text{ Hz}$.

4 Cavity Ring-Down spektroskopia

Cavity Ring-Down spektroskopia je jednou z najnovších techník v oblasti absorpčnej spektroskopie. Odstraňuje základné nevýhody klasickej absorpčnej spektroskopie, nízku citlivosti a potrebu kalibrácie detektoru. Je to absolútna metóda. Prvýkrát bola táto technika použitá v roku 1988 [27]. Existuje niekoľko rôznych, v praxi používaných modifikácií tejto techniky[28]. Spomenieme *Phase-Shit* CRDS (PS-CRDS)[29], *Fourier Transform* CRDS (FT-CRDS)[30], pulzná CRDS a *continuous wave* CRDS. V tejto práci sa však budeme venovať len dvom modifikáciám, *pulznej* a *continuous wave* Cavity Ring-Down Spektroskopii (cw-CRDS). Na pulznej modifikácii si vysvetlíme základné princípy tejto experimentálnej techniky.

4.1 Pulzná CRDS

V najjednoduchšom usporiadaní pozostáva pulzná CRDS z optického rezonátoru o dĺžke d na ktorého koncoch sú zrkadla s reflektivitou $R \sim 1$. Principiálne usporiadanie je na obrázku 4.2. Ako zdroj svetla uvažujem laditeľný laser pracujúci v pulznom režime s dĺžkou pulzu

$$T_{pulse} < \tau_R = \frac{d}{c}. \quad (4.1)$$

Dĺžka pulzu musí byť kratšia ako doba, ktorú trvá cesta svetelného pulzu tam a späť rezonátorom, tak aby nedochádzalo k vzájomnej interferencii svetla v rezonátore. Pri dopade pulzu svetla na vstupné zrkadlo rezonátoru len malá časť ním prejde. Prejdené svetlo sa ďalej odráža v rezonátore a je zoslabované pri každom odraze faktorom R ($R < 1$) a tiež absorpciou v médiu, ktoré vyplňuje rezonátor. Pokles intenzity svetla, pri každej ceste rezonátorom, vplyvom absorpcie v látke, ktorá vyplňuje rezonátor, je podľa Lambert-Beerovho zákona

$$I = I_0 e^{-\int_0^L \sigma(\nu) N(x) dx}, \quad (4.2)$$

kde I_0 je intenzita svetla na začiatku každej cesty rezonátorom a $\sigma(\nu)$ je iba frekvenčne závislý účinný prierez absorpcie. S počtom odrazov n v rezonátore bude preto intenzita klesať podľa vzťahu

$$I_\nu(n) = I_0 R(\nu)^{2n} e^{-2n \sum_j \sigma_j(\nu) \int_0^L N_j(x) dx}. \quad (4.3)$$

Suma je súčet cez všetky absorbujúce komponenty zmesi vyplňujúcej rezonátor. Úpravami a prevedením n na t substitúciou $t = \tau_R n = 2dn/c$

$$I_\nu(t) = I_0 e^{-t \frac{c}{d} \left[\ln(R(\nu)) - \sum_j \sigma_j(\nu) \int_0^L N_j(x) dx \right]} \quad (4.4)$$

môžeme tento vyraz prepísať do tvaru

$$I_\nu(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau(\nu)}}, \quad (4.5)$$

kde $\tau(\nu)$ je

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c \left[\ln(R(\nu)) - \sum_j \sigma_j(\nu) \int_0^L N_j(x) dx \right]} \quad (4.6)$$

Meraním charakteristického času exponenciálneho poklesu intenzity svetla vychádzajúceho z rezonátoru pre rôzne vlnové dĺžky získame $\tau(\nu)$. Za predpokladu, že sa odrazivosť zrkadiel R mení veľmi málo a môžeme ju voči $\sigma(\nu)$ považovať za konštantu, je možné rozdeliť výraz na frekvenčne závislú a konštantnú časť

$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{c}{d} A(\nu). \quad (4.7)$$

S tohto výrazu pre hodnotu absorpcie platí

$$A(\nu) = \frac{d}{c} \left[\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0} \right]. \quad (4.8)$$

Pomocou tohto vzťahu je možné z nameranej frekvenčnej závislosti $\tau(\nu)$ získať absorpciu $A(\nu)$ za predpokladu, že poznáme charakteristický čas poklesu τ_0 pre prázdny rezonátor, ktorý odčítavame ako pozadie.

4.2 cw-CRDS

Táto modifikácia CRDS bola prvýkrát popísaná v roku 1997 [31]. Ako zdroj svetla sa používa laditeľný diódový laser pracujúci v kontinuálnom režime, preto nie je možné zanedbať interferenčné javy v rezonátore. To značne komplikuje popis časového vývoja intenzity oproti pulznej CRDS. Presné a úplne odvodenie vzťahov popisujúcich cw-CRDS by presahovalo obsah a tému tejto práce. Podrobný rozbor tejto tematiky je uvedený v [32]. Uvedieme preto len závery dôležité pre pochopenie tejto techniky.

4.2.1 Rezonátor

Za jeden z najjednoduchších optických rezonátorov môžeme považovať systém tvorený dvoma guľovými zrkadlami s polomeri R_a a R_b vo vzdialenosti L . Riešením Maxwellových rovníc je sústava módov rezonátoru označovaných m, n, q . Módy m a n sú priečne (tranzverzálné) a módy q pozdĺžne (longitudálne). Analitické riešenie v kartézskych súradniciach má tvar [26]

$$\mathcal{E}_{mn} = A_{mn} \exp(i\Psi_{mn}), \quad (4.9)$$

kde

$$A_{mn} = \varepsilon_0 \frac{W_0}{W(z)} H_{mn} \left(\sqrt{2} \frac{x}{W(z)} \right) H_{mn} \left(\sqrt{2} \frac{y}{W(z)} \right) \exp \left(-\frac{x^2 + y^2}{W^2(z)} \right) \quad (4.10)$$

vyjadruje a

$$\Psi_{mn} = k \frac{x^2 + y^2}{2r(z)} + kz - (m + n + 1)\eta(z) \quad (4.11)$$

H_{mn} je Hermitov polynóm, k vlnčet, $r(z)$ polomer zakrivenia vlnoploch, z_0 je miesto z najužším profilom, $\eta = z/z_0$, $W(z)$ je pološírka gaussovského zväzku daná

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_z}{\pi w W_0^2} \right)^2}, \quad (4.12)$$

kde W_0 je pološírka zväzku v jeho najužšom mieste. Rezonančné frekvencie symetrického rezonátoru s rovnakými polomeri krivosti zrkadiel sú dané

$$\omega_{mnq} = \frac{c}{L} \left[q\pi + 2(m+n+1) \arctan \left(\sqrt{\frac{L}{2r_c - L}} \right) \right] \quad (4.13)$$

Vzdialenosť medzi rezonančnými frekvenciami jednotlivých longitudálnych módov je

$$\Delta\omega = \frac{\pi c}{L} \quad (4.14)$$

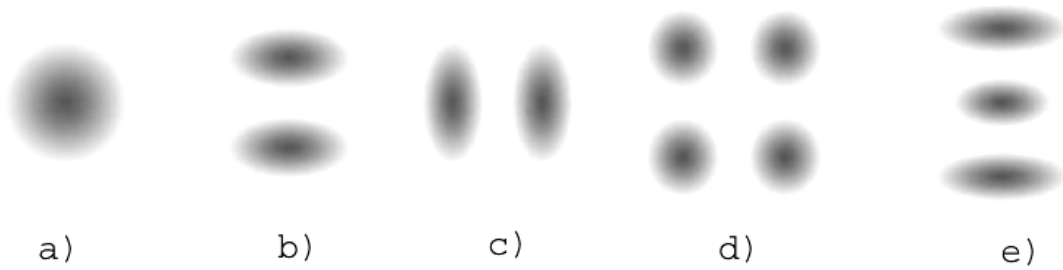
Táto vzdialenosť sa nazýva *voľný spektrálny interval* (FSR z anglického *free spectral range*). Múd TEM₀₀ sa nazýva *fundamentálny* mód, módy TEM_{mn}, kde m a n sú väčšie ako nula sa nazývajú *vyššie* módy, viď obrázok 4.1. Vzdialenosť medzi módm m, n, je

$$\Delta\omega_{m+n} = \frac{2c}{L} \arctan \sqrt{\frac{L}{2r_c - L}} \Delta(m+n) \quad (4.15)$$

Optický rezonátor je stabilný len pri splnení určitých geometrických podmienok. Pre usporiadanie zo zrkadlami s polormi krivosti R_a a R_b je podmienka stability

$$0 \leq \left(1 - \frac{L}{R_a}\right) \left(1 - \frac{L}{R_b}\right) \leq 1 \quad (4.16)$$

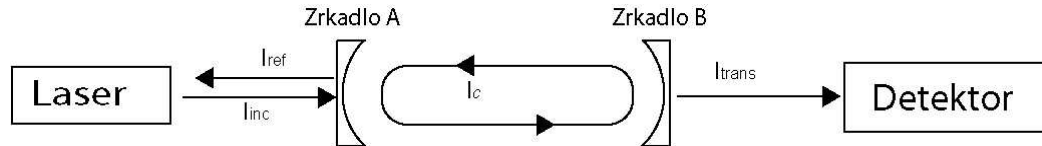
4. Obrázok 4.1: Schematické znázornenie profilov niekoľkých rôznych transverzálnych módov. (a) TEM₀₀ (b) TEM₁₀ (c) TEM₀₁ (d) TEM₁₁, (e) TEM₀₂



Pri cw-CRDS je ako zdroj žiarenia používaný relatívne slabý diódový laser. Pri použití zrkadiel optického rezonátoru s odrazivosťou $R \cong 0,9999$, by podľa 4.3 bol pokles intenzity pri prechode oboma zrkadlami rádovo 1.10^{-8} . Preto je potrebné na rozdiel od

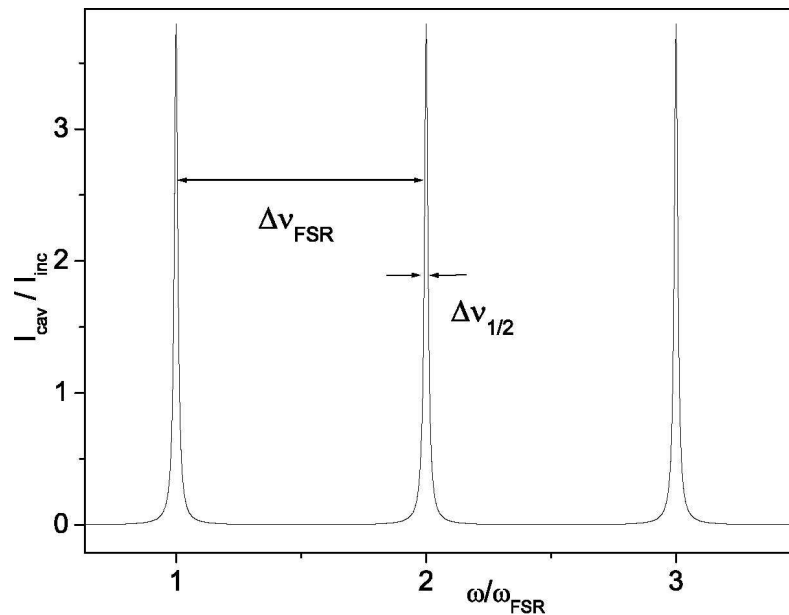
pulznej CRDS, kde sa používajú dostatočne výkonné lasery, zvoliť iný spôsob plnenia rezonátoru aby bola zabezpečená dostatočná intenzita vystupujúceho žiarenia.

Obrázok 4.2: Schématické usporiadanie rezonátoru spolu z vstupujúcimi a vystupujúcimi lúčmi žiarenia.



Označme I_{inc} , I_{ref} , I_{trans} intenzity svetla prichádzajúceho, odrazeného od zrkadla A a dopadajúceho na detektor, vid' obr. 4.2. Pre zrkadla musíme uvažovať komplexné reflexné a transmisné koeficienty r_j a t_j , $j = a, b$. Im príslušná odrazivosť a priepustnosť je $R_j = |r_j|^2$, $T_j = |t_j|^2$. Ukazuje sa, že pre hodnoty odrazivosti R_a , R_b blížiac sa 1, nadobúda intenzita žiarenia vnútri rezonátoru ostrých maxím pre určité frekvencie vid' obr. 4.3.

Obázok 4.3: Numericky vypočítaná závislosť intenzity svetla v rezonátore zo zrkadlami o odrazivosti $R = 0,95$. Prevzaté z [33]



Pre výšku I_{max} a pološírku $\Delta\nu_{1/2}$ týchto rezonančných píkav platí

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1 - \sqrt{R_a R_b}}{\pi \tau_r \sqrt[4]{R_a R_b}} \quad (4.17)$$

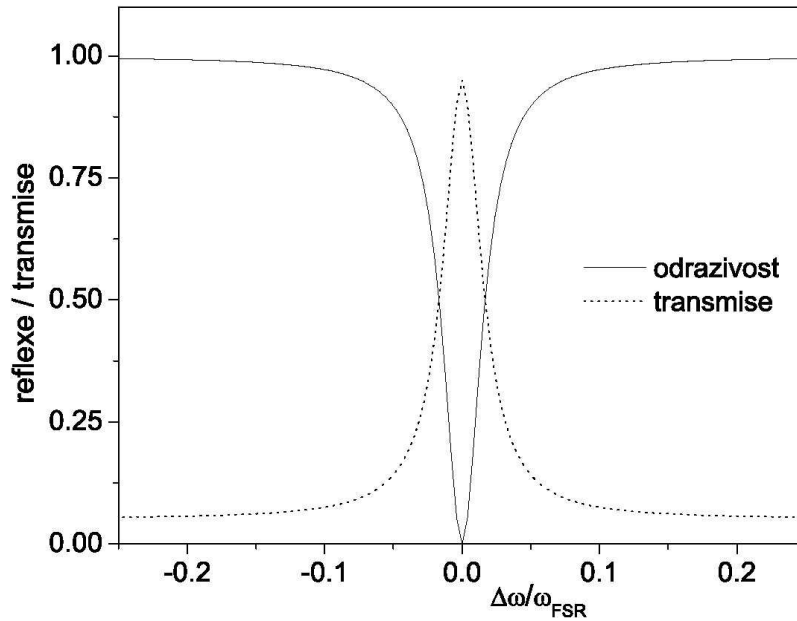
$$I_{\max} = T_a \frac{(1 + \sqrt{R_b})^2}{(1 - \sqrt{R_a R_b})^2} . \quad (4.18)$$

Vzdialenosť týchto píkav je zhodná z FSR módu TEM₀₀. Podľa týchto vzťahov dostávame pre odrazivosť $R = 0,99999$ hodnotu intenzity v rezonátore $I_{\max} = 4 \cdot 10^5 I_{\text{inc}}$. Zjednodušene si môžeme tento jav vysvetliť tak že pre rezonančné frekvencie dochádza k negatívnej interferencii svetla odrazeného od zrkadla A a svetla vystupujúceho z rezonátoru cez zrkadlo A. Intenzita svetla prechádzajúca rezonátorom a svetla odrazeného však musí spĺňať zákon zachovania energie

$$I_{\text{tran}} + I_{\text{ref}} = I_{\text{inc}} . \quad (4.19)$$

Dochádza teda k zmene efektívnej hodnoty transmisivity a reflexivity. Ich frekvenčná závislosť je na obrázku 4.4.

Obrázok 4.4: Numerický výpočet frekvenčnej závislosti efektívnej reflektivity a transmisivity pre zrkadla z reflektivitou $R = 0,9$. Prevzaté z [33].



K dosiahnutiu podmienok pri ktorých dochádza k naplneniu rezonátora, je potrebné aby sa rezonátor nachádzal v stave rezonancie s vlnovou dĺžkou dopadajúceho laserového lúča. To je väčšinou realizované umiestnením jedného zo zrkadiel rezonátora na piezokeramický element. Privedením trojuholníkového napätia na piezokeramický element dochádza k cyklickej zmene dĺžky rezonátora. Pokiaľ meníme dĺžku rezonátora o $\Delta L = \pi / \Delta \omega$ (viď vzťah 4.14), tak sa rezonátor z istotou dostane na krátky okamih do rezonancie. V prípade že je rezonátor vyplnený absorbujúcou látkou s absorbným koeficientom α a d je dĺžka dráhy, ktorú svetlo v danej látke prejde, tak pre intenzitu svetla vstupujúceho do detektoru platí [32]

$$I_{tran} = \left(1 - \frac{2\alpha d}{1 - r_a r_b} \right) \left(\frac{t_a t_b (1 - r_a r_b)^2}{1 + [(2\nu - \nu_{rez}) \Delta \nu_{1/2}]^2} \right) I_{inc} \quad (4.20)$$

4.2.3 Pokles intenzity

Ak dôjde v stave keď je naplnení rezonátor k prerušeniu prichádzajúceho lúča svetla, začne pokles intenzity svetla v rezonátore vplyvom úniku svetla cez zrkadlá a absorpciou (*RD udalosť*). Časový vývoj intenzity vystupujúceho svetla je možné vyjadriť ako časovú konvolúciu intenzity vstupujúceho lúča a prenosovej funkcie rezonátora [34]. Dá sa ukázať že tento pokles sa líši veľmi málo od poklesu popísaného podľa 4.8 pre pulzný prípad. Preto je možné pri spracovávaní výsledkov cw-CRDS použiť práve tento jednoduchý vzťah [31,32,34].

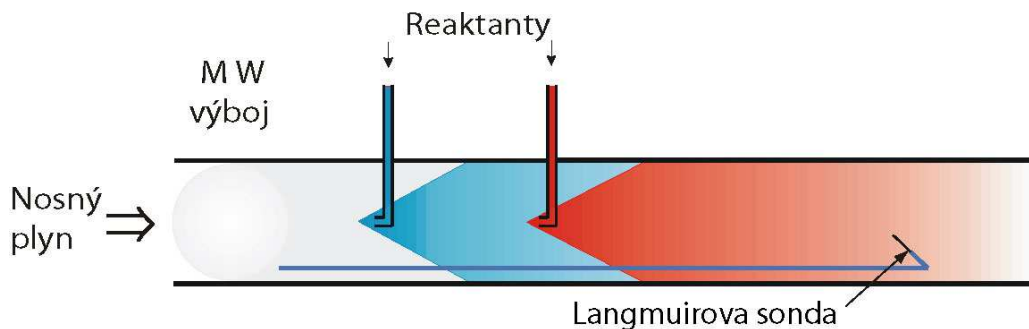
5 Výpočty

5.1 Kinetický model

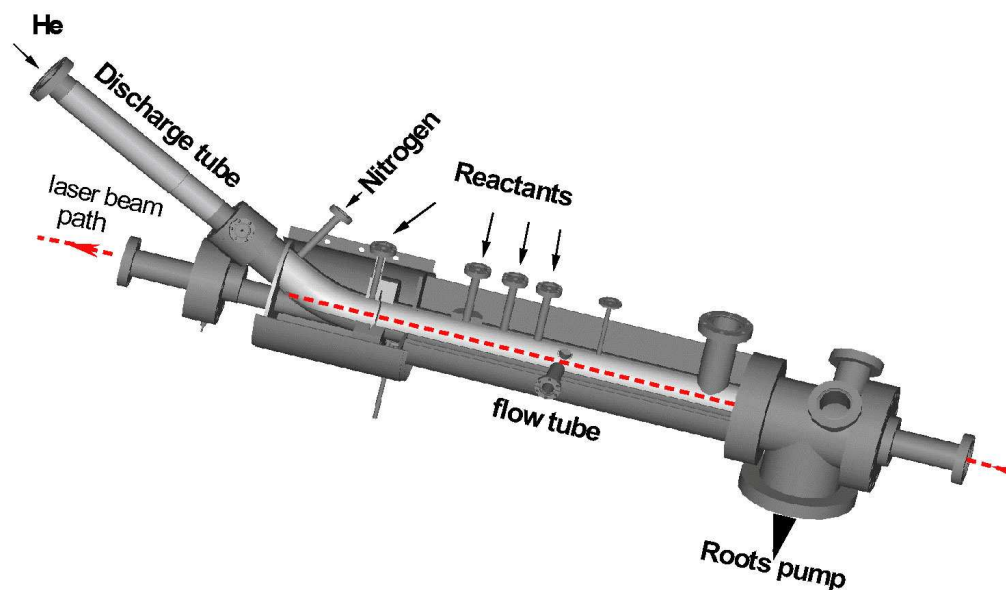
K štúdiu produktov rekombinácie iónu HCNH^+ bol navrhnutý mechanizmus formovania plazmy dominovanej týmto iónom v aparátúre FALP (*Flowing Afterglow Langmuir Probe*). Na základe tohto návrhu bol vypracovaný kinetický model, ktorý poslužil na optimalizáciu experimentálnych podmienok. Cieľom bolo zistiť, či je možné vyrobiť dostatočne vysokú koncentráciu produktov disociatívnej rekombinácie HCNH^+ metódou *flowing afterglow* tak, aby bola detekovateľná pomocou CRDS spektrometru (viď kapitola 5.3).

Hrubý rámec kinetického modelu bol daný konštrukciou aparátúry FALP. Jej hlavnou časťou je prúdová trubica. Na začiatku trubice sa vytvárajú ióny nosného plynu v mikrovlnnom výboji, ktoré sú potom unášané prúdom plynu pozdĺž prúdovej trubice. Do prúdu plynu s dohasínajúcou plazmou sú pozdĺž trubice pridávané plynné reaktanty. Po ich pridaní dôjde sériou ión-molekulových reakcií k vytvoreniu požadovaného iónu. Proces je schematicky znázornený na obrázku 5.1. Výhodou tohto experimentálneho usporiadanie je, že pri známej rýchlosti prúdenia nosného plynu môžeme vzdialenosť pozdĺž prúdovej trubice previesť na časovú súradnicu. V pôvodnom usporiadaní sa ako diagnostická technika používa Langmuirová sonda. Langmuirovu sondu použijeme aj v našom prípade na overenie výsledkov kinetického modelu, konkrétne k overeniu časového vývoja koncentrácie elektrónov. V prípade potvrdenia výsledkov modelu bude Langmuirova sonda vymenená za CRDS spektrometer, pomocou ktorého bude meraný výsledný pomer produktov disociatívnej rekombinácie HCNH^+ . Na obrázku 5.2 je 3D obraz aparátúry upravenej pre použitie CRDS spektrometru.

Obrázok 5.1: Schéma techniky *flowing afterglow*. Plazma vytváraná mikrovlnným výbojom v nosnom plyne je unášaná pozdĺž prúdovej trubice kde sú do nej pridávané reaktanty.

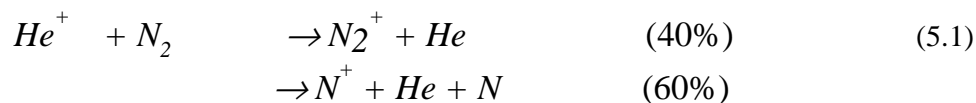


Obrázok 5.2: 3D dizajn upravenej aparatury FALP pre použitie CRDS spektrometru (FA-CRDS). Prevzaté z [35]

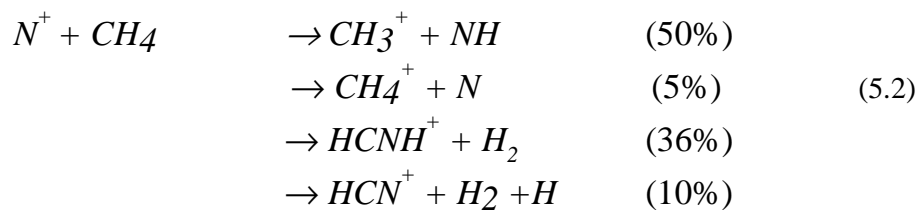


5.1.1 Reakcie

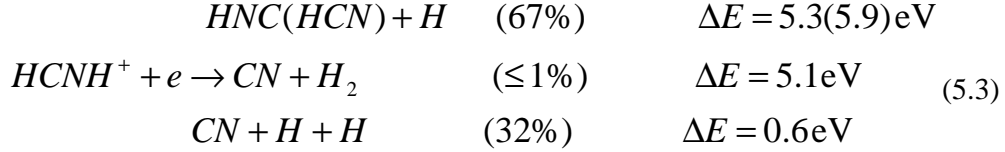
Návrh kinetického modelu spočíval v použití hélia ako nosného plynu a dusíka s metánom ako reaktantov. V mikrovlnnom výboji vytvoríme ióny He^+ unášané prúdom plynu. Neskôr po prúde plynu je pridaný N_2 ktorý je reakciou s He^+ prevedený na N^+ a N_2^+ [36,37].



Ďalším vstupným portom je pridaný metán ktorý pri reakcii s N^+ mimo iné vytvára HCNH^+ [36,37].



HCNH^+ ďalej disociatívne rekombinuje [14].



Ako hodnotu rýchlostnej konštanty disociatívnej rekombinácie sme uvažovali [14]

$$\alpha_{\text{HCNH}^+} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.4)$$

Zoznam hlavných reakcií modelu je v tabuľke 5.1. Ďalších 12 minoritných reakcií bolo tiež uvažovaných v modeli. Hodnoty rýchlostných konštánt pre jednotlivé reakcie boli získané z [36] a [37]. Z týchto reakcií bola zostavená sústava diferenciálnych bilančných rovníc typu

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{He}^+]}{dt} = & -\alpha_{A1} n_e [\text{He}^+] - k_{R1} [\text{He}^+][\text{He}][\text{He}] + k_{R3} [\text{He}^*][\text{He}^*] - k_{R4} [\text{He}^+][\text{N}_2] \\
 & - k_{R5} [\text{He}^+][\text{N}_2] - k_{diff} [\text{He}^+]
 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Riešením tejto sústavy sme dostali časové vývoje koncentrácií jednotlivých komponent. Tieto časové vývoje boli prevedené na vzdialenosti pozdĺž prúdovej trubice za pomoci rýchlosti prúdenia nosného plynu. Pri výpočtoch bol za čas nula braný vstupný port metánu. Hodnoty koncentrácií od metánového portu smerom proti prúdeniu plynu majú záporný čas a hodnoty v smere prúdenia kladný. Priestorové vzdialenosti vstupných portov jednotlivých plynov sú pevné, ale vplyvom zmeny rýchlosti prúdenia plynu pre rôzne hodnoty tlaku a toky He sa ich časové vzdialenosti menia. Do výpočtov boli zahrnuté tiež difúzne straty a rekombinácia jednotlivých iónov.

Podľa vzťahu 3.14 je hodnota absorpcie pri danej vlnovej dĺžke priamo úmerná stĺpcovej hustote. Cieľom optimalizácii parametrov kinetického modelu teda bolo získať čo najvyššiu hodnotu stĺpcovej hustoty HCN/HNC . Stĺpcové hustoty N_c pre rôzne parametre modelu boli z výstupných údajov získané numerickou integráciou výrazu

$$N_c = v \int_0^{t_m} n(t) dt, \quad (5.6)$$

kde v je rýchlosť prúdenia plynu pre dané parametre, $n(t)$ je časový vývoj koncentrácie HCN/HNC , t_m je koncový čas výpočtu. Hodnota stĺpcovej hustoty pre optimálne nastavenie parametrov kinetického modelu bola použitá pre odhady intenzít absorpčných čiar (viď kapitola 5.3).

Tabuľka 5.1: Zoznam hlavných reakcií prebiehajúcich pri formovaní HCNH^+ .
Hodnoty rýchlostných konštánt pre tieto reakcie boli získané z [36] a z [37].
Hodnoty sú udávané pri 300K

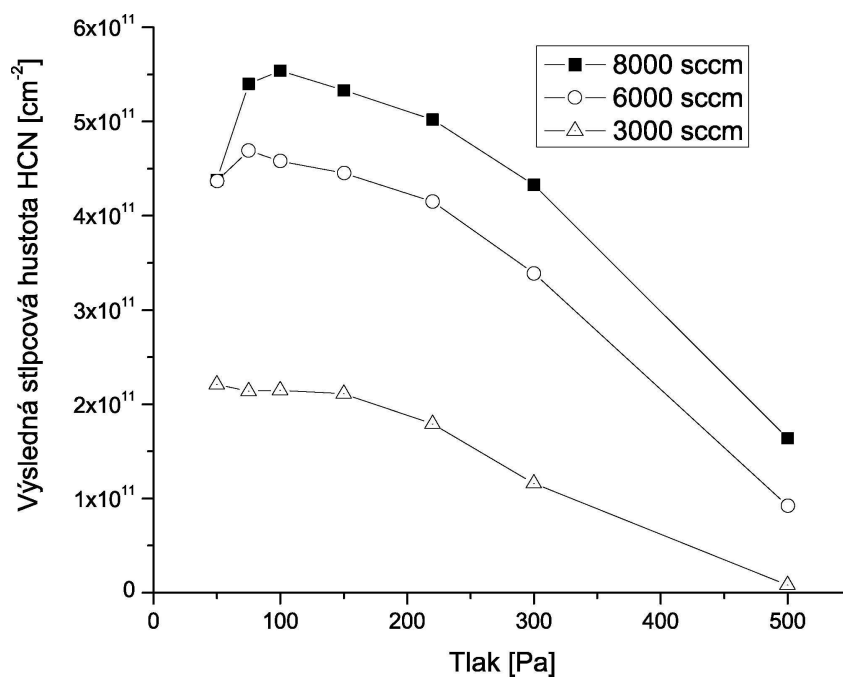
№	reakcia	rýchlostná konštanta [cm^3s^{-1}] / [cm^6s^{-1}]
R1	$\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	1×10^{-31}
R2	$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}^-$	5×10^{-9}
R3	$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	5×10^{-9}
R4	$\text{He}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He}$	6.4×10^{-10}
R5	$\text{He}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + \text{He}$	9.6×10^{-10}
R6	$\text{He}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He} + \text{He}$	1.3×10^{-9}
R7	$\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^*$	3.0×10^{-9}
R8	$\text{N}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{N} + \text{H}$	4.7×10^{-10}
R9	$\rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{N}$	2.8×10^{-11}
R10	$\rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}_2$	3.8×10^{-10}
R11	$\rightarrow \text{HCN}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	5.6×10^{-11}
R12	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	1.2×10^{-9}
R13	$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$	1.5×10^{-9}
R14	$\text{HCN}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{CH}_3$	1.04×10^{-9}
R15	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CN}$	2.6×10^{-10}
R16	$\text{HCN}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}$	9.0×10^{-10}
R17	$\text{HCN}^+ + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}^+$	3.7×10^{-11}
R18	$\text{HCN}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{CN}$	1.45×10^{-9}

5.1.2 Optimalizácia

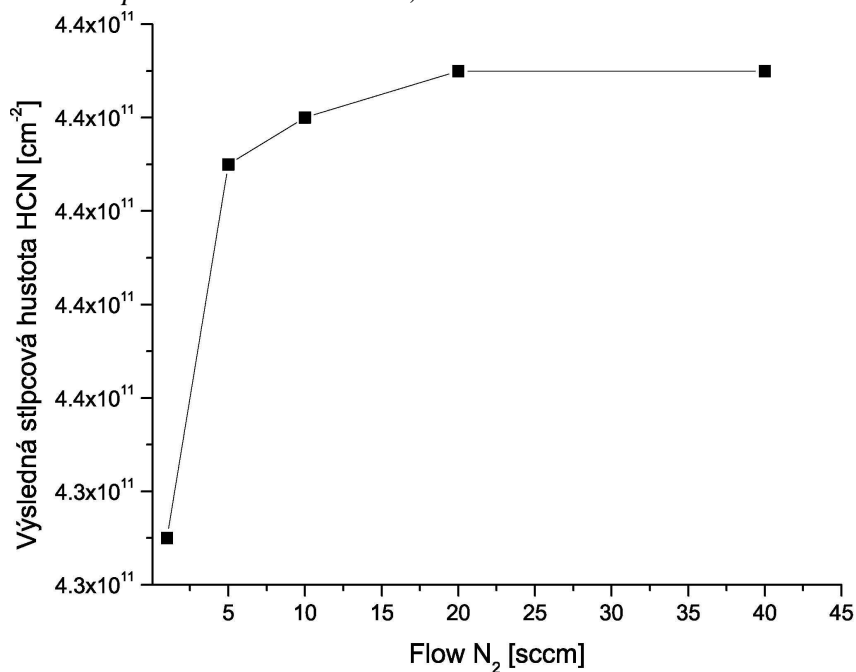
Ako prvé sme optimalizovali hodnoty toku nosného plynu a tlak v prúdovej trubici. Všetky výpočty boli prevedené pri 300 K. Pre tri rôzne hodnoty toku He boli získané tlakové závislosti výslednej stĺpcovej hustoty HCN/HNC . Tieto závislosti sú vynesené na obrázku 5.3. Tieto údaje boli vypočítané pre tok dusíku 1 sccm a koncentráciu metánu $5.10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Z obrázku 5.3 je vidieť, že pre najefektívnejšiu produkciu HCN/HNC pri disociatívnej rekombinácii HCNH^+ by mala byť hodnota toku He čo najvyššia a tlak v rozsahu 100 až 200 Pa (0,8-1,5 torr).

Ďalej bola vypočítaná závislosť výslednej hodnoty stĺpcovej hustoty na toku dusíku pre tlak 300 Pa a tok nosného plynu 8000 sccm. Výsledné hodnoty sú vynesené na obrázku 5.4. Z obrázku je vidieť, že zvyšovaním toku dusíku nedochádza k výraznému zvyšovaniu celkovej stĺpcovej hustoty. Pre toky dusíku nad 20 sccm už nedochádza prakticky k žiadnemu zvyšovaniu. Maximálna hodnota však nepresahuje maximálnu hodnotu z obrázku 5.3. Preto bola vypočítaná tlaková závislosť pre 3 rôzne toky dusíku. Výsledné údaje sú vynesené na obrázku 5.5. Z obrázku je zrejmé, že zvyšovanie toku dusíku mierne zvyšuje výslednú hodnotu pre tlaky nad 200 Pa, ale znižuje maximálnu hodnotu pre tlaky pod 200 Pa. Pre maximalizáciu stĺpcovej hustoty je najvhodnejšie použiť tok dusíka 1 sccm pri celkovom tlaku nižšom ako 200 Pa.

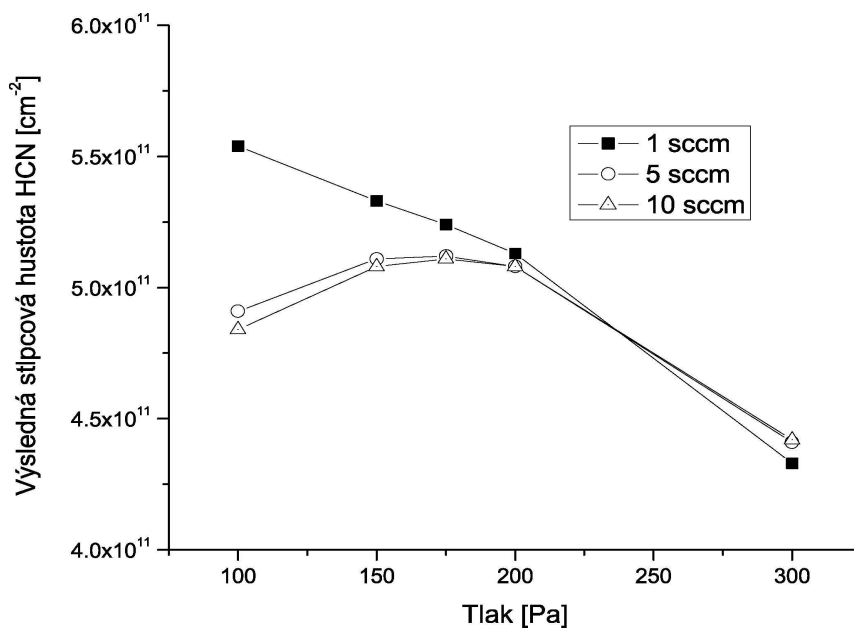
Obrázok 5.3: Vypočítané závislosti hodnoty stĺpcovej hustoty HCN/HNC na tlaku pre tri rôzne toky nosného plynu



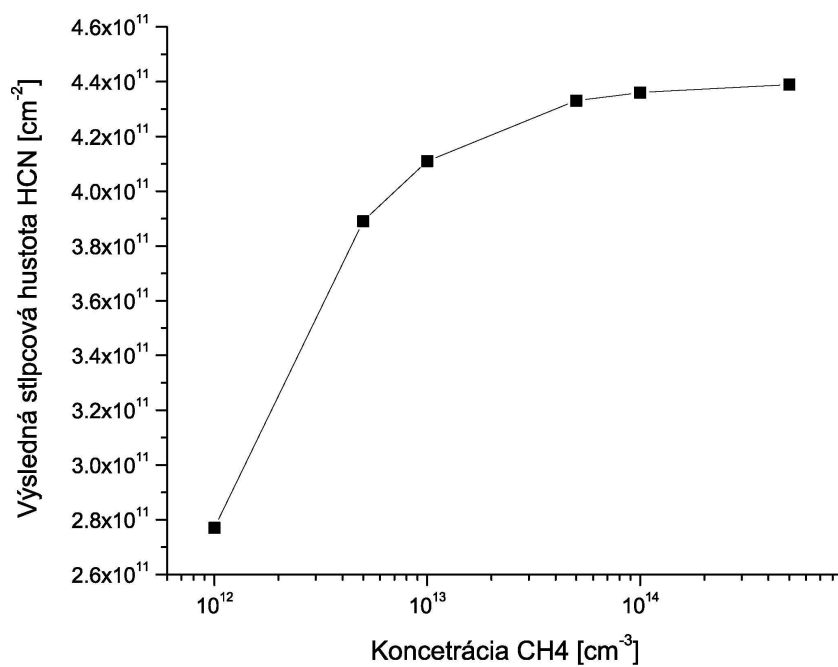
Obrázok 5.4: Závislosť stĺpcovej hustoty HCN/HNC na toku dusíka, pre tok hélia 8000 sccm, tlak 300 Pa a tok metánu 11 sccm.



Obrázok 5.5: Závislosť stĺpcovej hustoty HCN/HNC na tlaku pre tri rôzne toky dusíku. Tok nosného plynu je 8000 sccm,



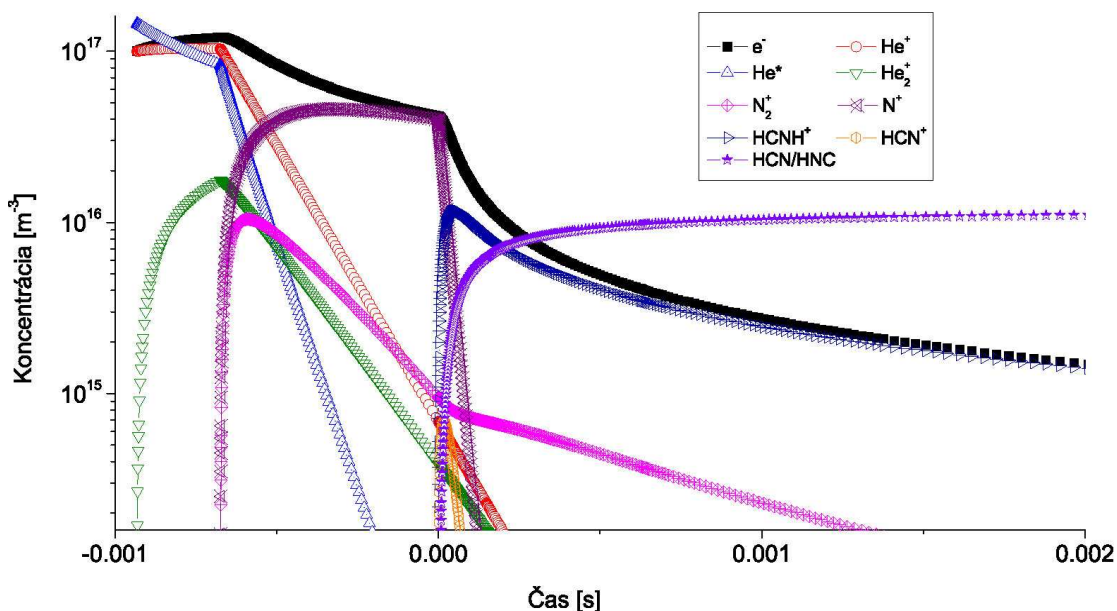
Obrázok 5.6: Závislosť stĺpcovej hustoty HCN/HNC na počiatočnej koncentrácii metánu. Tok hélia je 8000 sccm tlak 300 Pa, tok dusíku 1 sccm



Závislosť stĺpcovej hustoty pre rôzne počiatočné koncentrácie metánu vypočítaná pri toku hélia 8000 sccm, tlaku 300 Pa a toku dusíka 1 sccm, je vynesená na obrázku 5.6. Z obrázku je vidieť, že pre optimálne hodnoty stĺpcovej hustoty HCN/ HNC, by počiatočná koncentrácia metánu mala byť vyššia ako $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Pri tlaku 150 Pa a toku hélia 8000 sccm táto hodnota počiatočnej koncentrácie odpovedá toku ~ 11 sccm.

Výsledný výpočet bol prevedený pre tok hélia 8000 sccm, tlak 150 Pa (1,1 torr), tok dusíka 1 sccm a tok metánu 11 sccm. Rýchlosť prúdenia plynu pre tieto hodnoty parametrov je $95,6 \text{ ms}^{-1}$. Výsledné časové závislosti koncentrácie hlavných komponent sú na obrázku 5.7. Pre názornosť je zobrazený len časový vývoj do 2 ms.

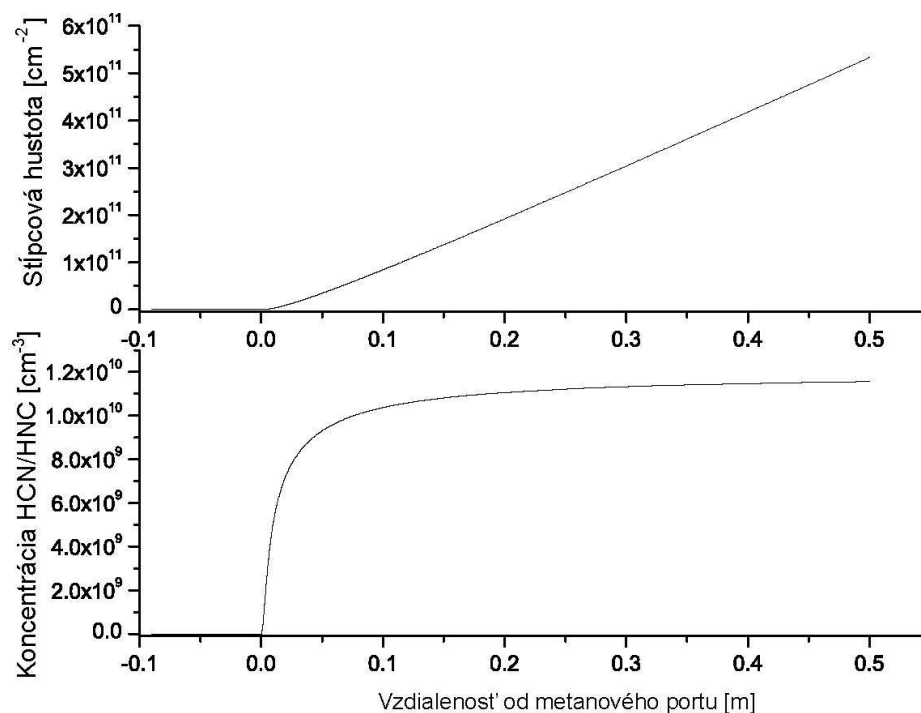
Obrázok 5.7: Vypočítaný časový vývoj koncentrácií hlavných komponent kinetického modelu. Vývoj bol počítaný pre teplotu - 300K, tok He -8000 sccm, tlak 150 Pa (1,1 torr), tok N_2 - 1 sccm, tok CH_4 - 11 sccm. Bod nula je vstupný port metánu. Rýchlosť prúdenia plynu je $96,5 \text{ ms}^{-1}$. Pre názornosť je zobrazený len časový vývoj do 2 ms



5.1.3 Integrácia

Stĺpcová hustota HCN/HNC získaná z kinetického modelu z optimalizovanými hodnotami parametrov podľa vzťahu 5.6 je $5,33 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Táto hodnota však vyjadruje stĺpcovú hustotu súčtu oboch izomérov. Predpokladáme, že pomer HCN/HNC je rovný približne jednej a preto sme pri odhadoch intenzít absorbných čiar v kapitole 5.3 použili polovičnú hodnotu stĺpcovej hustoty. Priestorové závislosti stĺpcovej hustoty a koncentrácie HCN sú na obrázku 5.8.

Obrázok 5.8: Vývoj koncentrácie HCN/HNC pozdĺž prúdovej trubice spodný graf. Odpovedajúca hodnota stĺpcovej hustoty je vynesená v hornom grafe. Za bod nula je braný vstupný port metánu.



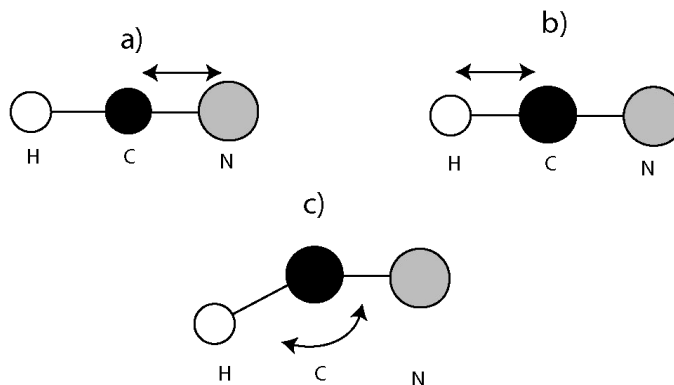
5.2 Spektrum

Pre potreby spektroskopických meraní za použitia techniky CRDS bolo potrebné získať odhady polôh a intenzít spektrálnych čiar oboch izomérov HCN. K tomu boli použité údaje získané tímom G.J. Harrisa [15,38]. Ide o zoznam energetických hladín a spektrálnych prechodov medzi nimi, získaný kvantovo mechanickým výpočtom metódou *ab initio*. Výpočet bol v niektorých prípadoch spresnený experimentálnymi hodnotami energii hladín. Zoznam obsahuje viac ako 168 tisíc hladín do energií až $18\,000\text{cm}^{-1}$ a viac ako 200 miliónov prechodov. Ku každému prechodu je priradený Einsteinov koeficient stimulovanej emisie A . Tento zoznam bol vypočítaný pomocou jediných presných kvantových čísel pre heterogénny trojatómový systém, moment hybnosti J a paritu p . Laboratórne údaje sa však zvyčajne uvádzajú s použitím približných vibračných kvantových čísel v_1 , v_2 , v_3 a l , kde v_1 je C-H *stretch*, v_2 je ohyb, v_3 je C-N *stretch*, l je vibračný moment hybnosti. Schematické znázornenie týchto kvantových čísel je na obrázku 5.9. Po vypočítaní zoznamu boli jednotlivým presným kvantovým číslam priradené bežne používané približné kvantové čísla [38]. Obrázok 5.9 ukazuje schematické

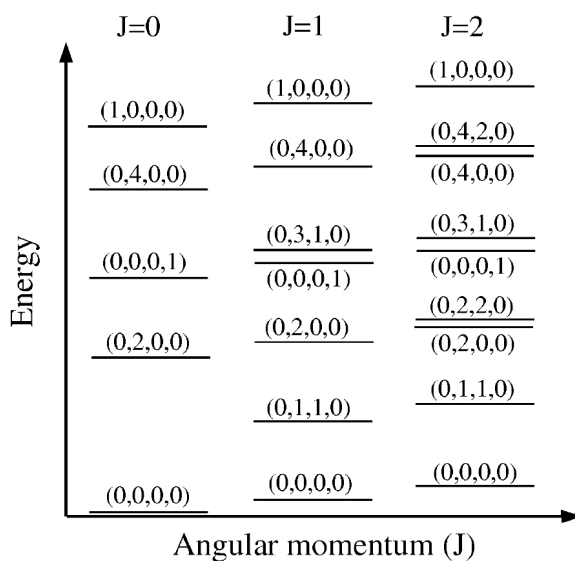
rozloženie hladín z párnou paritou ako funkciu momentu hybnosti J a energie. Jednotlivým hladinám sú priradené približne kvantové čísla.

Výpočty integrálnych absorbných koeficientov boli prevedené pre dva rôzne predpoklady o povahe termodynamickej rovnováhy (TD) systému. Prvý predpoklad je, že obe izoméry sa v zmesi nachádzajú v TD rovnováhe pri určitej teplote. Druhý predpoklad je, že každý izomér sa správa ako samostatný plyn s vlastnou partičnou funkciou, teda nedochádza k vytvoreniu celkovej TD rovnováhy, ale v rámci každého izoméru sa TD rovnováha ustáli (neprebíha vzájomná izomerizácia). Druhý predpoklad je dôležitý pre systémy kde HNC nevzniká priamou izomerizáciou HCN pri vysokej teplote, ale iným spôsobom, napr. ako samostatný produkt pri disociatívnej rekombinácii HCNH^+ .

Obrázok 5.9: Schematické znázornenie vibračných módov HCN.
a) ν_3 , b) ν_1 , c) ν_2



Obrázok 5.10: Schematické rozloženie hladín HCN s párnou paritou ako funkcia momentu hybnosti (J) a energie. Stavy sú označené (ν_1, ν_2, l, ν_3). Prevzaté z [38]



5.2.1 Pôvodné údaje

Kompletný zoznam hladín a prechodov je dostupný na <http://www.tampa.phys.ucl.ac.uk/ftp/astrodata/HCN/>. Pozostáva zo súborov obsahujúcich zoznam prechodov a jedného súboru obsahujúceho údaje o energetických hladinách. Zoznam prechodov obsahuje identifikačné čísla hladín medzi ktorými k jednotlivým prechodom dochádza a príslušné Einsteinové koeficienty spontánnej emisie, vid' tabuľka 5.3. Zoznam energetických hladiny obsahuje ich kvantové čísla vid' tabuľka 5.2, *ID* je

Tabuľka 5.2: Časť zoznamu hladín ktorý je dostupný na <http://www.tampa.phys.ucl.ac.uk/ftp/astrodata/HCN/> Popis stĺpcov vid' text

ID	J	P	n	$E_{ai}[\text{cm}^{-1}]$	iso	v_1	v_2	l	v_3	$E_{lab}[\text{cm}^{-1}]$	chyba $[\text{cm}^{-1}]$	typ
99653	1	1	23	5583.938445	0	0	5	1	1	5580.396614	1.90E-03	e
99654	1	1	24	5589.386995	0	0	2	0	2	5574.664099	3.00E-04	e
99655	1	1	25	5653.739901	1	0	1	1	0	5651.380609	4.40E-04	e
99656	1	1	26	6036.642529	0	1	4	0	0			
99657	1	1	27	6091.508148	0	1	1	1	1			
99658	1	1	28	6130.551983	1	0	2	0	0	6115.189871	5.23E-03	e
99659	1	1	29	6218.176337	0	0	9	1	0			
99660	1	1	30	6245.27299	0	0	0	0	3	6231.493655	4.00E-04	e
99661	1	1	31	6263.523511	0	0	6	0	1			
99662	1	1	32	6282.881429	0	0	3	1	2			
99663	1	1	33	6516.369852	0	2	0	0	0	6522.523888	8.00E-04	e

unikátne identifikačné číslo danej hladiny, *J* je kvantové číslo celkového momentu hybnosti, *P* je parita, *n* je číslo energetickej hladiny v skupine hladín s rovnakými exaktnými kvantovými číslami *J* a *P*. E_{ai} je energia hladiny získaná ab initio výpočtom, *iso* je izomér ktorému daná hladina patrí (0=HCN, 1=HNC), v_1 , v_2 , v_3 a *l* sú približné kvantové čísla. Ak nebolo možné priradiť hladine niektoré kvantové číslo alebo izomér, je uvedená hodnota -2. E_{lab} je experimentálne určená hodnota energie hladiny. V stĺpci typ môžu byť tri hodnoty. *e* znamená že E_{lab} je experimentálne hodnota, *c* znamená interpolovaná z experimentálnych hodnôt iných hladín a *t* je opravená ab initio hodnota.

5.2.2 Výpočet partičnej funkcie

Pre naše potreby sme na získanie partičnej funkcie použili explicitnú sumáciu energetických hladín [6]. Táto metóda však vyžaduje znalosť energetických hladín skúmanej molekuly. Žiaden výpočet doteraz neobsiahol všetky viazané rotačno-vibračné energetické hladiny pre chemicky viazaný trojatomový systém. Zvyčajne sú neznáme vysoké energetické hladiny, ktorých vplyv sa na hodnotu partičnej funkcie zvyšuje z rastúcou teplotou (vid' vzťah 5.7). Preto pri výpočtoch partičnej funkcie pre vysoké teploty je potrebné explicitnú sumáciu cez známe energetické hladiny podporiť odhadom o príspevku vysoko ležiacich energetických hladín do celkovej partičnej funkcie pri danej

teplote. Teploty, pre ktoré bola partičná funkcia potrebná pri našich výpočtoch, nepresahovali 1000K. Chyba, ktorej sa dopustíme nezapočítaním neznámych energetických hladín pri explicitnej sumácii pri týchto teplotách, je menšia ako 0,4%. Vlastnú partičnú funkciu spočítame ako [6]

$$Q(T) = \sum_i (2J_i + 1) e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (5.7)$$

kde suma prebieha cez všetky známe energetické hladiny. E_i je energia i-tej hladiny, T je rovnovážna teplota systému, J_i je moment hybnosti príslušnej energetickej hladiny.

Týmto spôsobom boli získané všetky partičné funkcie $Q(\text{HCN})$ pre HCN, $Q'(\text{HNC})$ pre HNC a $Q(\text{Total})$ spoločná pre celý systém. Príspevok nelokalizovaných stavov, u ktorých nemožno určiť izomér, do celkovej partičnej funkcie je pri teplotách do 1000K zanedbateľný. Pre hodnoty týchto partičných funkcií je ako nulová energia braná najnižšia hladina HCN. Partičná funkcia $Q(\text{HNC})$ pre HNC je však štandardne vyjadrená relatívne k najnižšej hladine HNC branej ako nulová hodnota energie. Medzi týmito dvoma vyjadreniami je vzťah

$$Q(\text{HNC}) = Q'(\text{HNC}) \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{HNC}}}{kT}\right), \quad (5.8)$$

kde ΔE_{HNC} je energia nulte hladiny HNC vzhľadom k nulte hladine HCN. Vo výpočtoch sme brali $\Delta E_{\text{HNC}} = 5185,6 \text{ cm}^{-1}$. Pre zjednodušenie práce boli numericky získané závislosti partičnej funkcie preložené analytickou funkciou v štandardnom tvare [6]

$$\log_{10} Q(T) = \sum_{i=0}^4 a_i (\log_{10} T)^i \quad (5.9)$$

Hodnoty koeficientov pre jednotlivé partičné funkcie sú v tabuľke 5.4. Vypočítané a nafitované teplotné závislosti partičných funkcií sú uvedené v tabuľkách 5.5 a 5.7 a vynesené na obrázkoch 5.11 a 5.12.

Tabuľka 5.3: Časť zoznamu energetických prechodov HCN a HNC. ID1 je identifikačné číslo hornej hladiny v zozname hladín, ID2 je číslo spodnej hladiny, A je Einsteinov koeficient stimulovanej emisie

ID1	ID2	A[s ⁻¹]
95395	92841	0.222303D-04
34879	29616	0.667846D-09
31880	29418	0.348033D-19
99002	96355	0.478768D-08
92449	87666	0.106171D-09

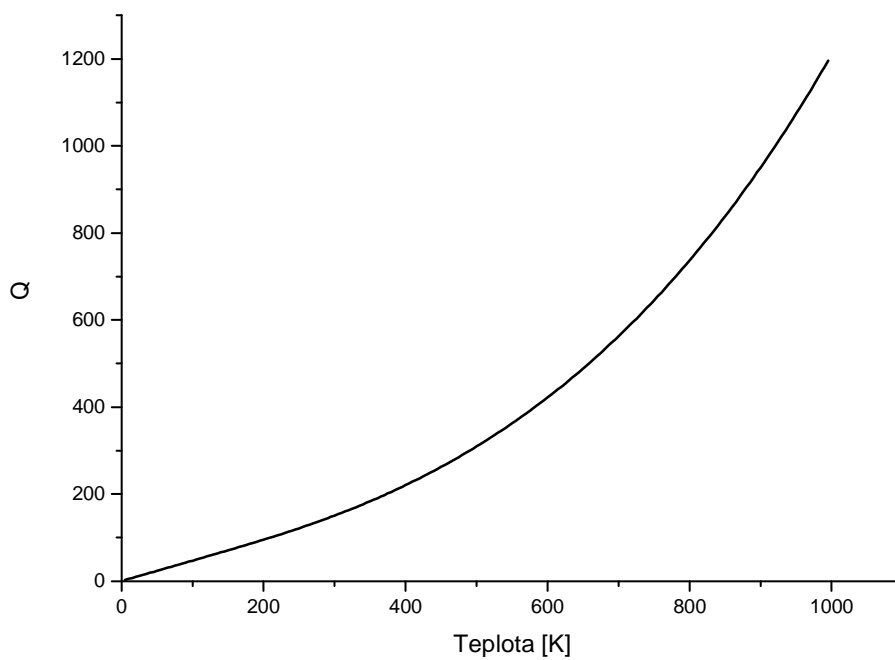
Tabuľka 5.4: Hodnoty koeficientov pre fit partičnej funkcie podľa vzťahu 5.9

	Q(Total)	Q(HCN)	Q'(HNC)	Q(HNC)
a0	0,579	0,5764	-772,54	-0,1071
a1	-1,4121	-1,405	906,83	0,4193
a2	2,3738	2,3671	-409,75	0,721
a3	-1,0079	-1,0053	84,245	-0,4123
a4	0,1554	0,1551	-6,6024	0,0838

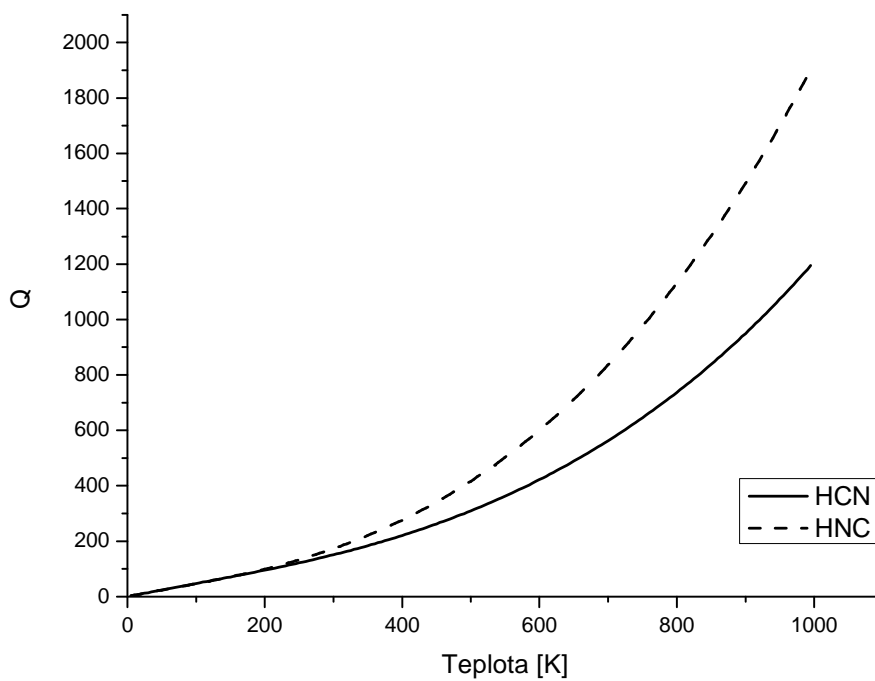
Tabuľka 5.5.: Hodnoty partičnej funkcie v závislosti na teplote, pre jeden termodynamický systém. $Q(\text{Total})$ je stavová suma celého systému, $Q(\text{HCN})$ a $Q'(\text{HNC})$ sú príspevky k stavovej sume od jednotlivých izomérov.

Teplota [K]	Q(Total)	Q(HCN)	Q'(HNC)
5	2.73	2.73	0.00
50	23.83	23.83	0.00
100	47.32	47.32	0.00
150	70.96	70.96	0.00
200	95.41	95.41	0.00
250	121.71	121.71	0.00
300	150.84	150.84	0.00
350	183.60	183.60	0.00
400	220.62	220.62	0.00
450	262.45	262.45	0.00
500	309.64	309.64	0.00
550	362.72	362.72	0.00
600	422.25	422.25	0.00
650	488.81	488.81	0.01
700	563.04	563.02	0.02
750	645.59	645.55	0.05
800	737.18	737.08	0.10
850	838.57	838.37	0.20
900	950.57	950.18	0.37
950	1074.03	1073.34	0.66
1000	1209.82	1208.71	1.11

Obrázok 5.11: Vypočítaná závislosť celkovej partičnej funkcie $Q(\text{Total})$ systému HCN/HNC na teplote.



Obrázok 5.12: Závislosť partičných funkcií $Q(\text{HCN})$ a $Q(\text{HNC})$ na teplote.



Pomocou príspevkov jednotlivých izomérov do celkovej stavovej sumy je možné spočítať teplotne závislý odhad rovnovážnej konštanty K pre jednoduchú izomerizáciu $HCN \leftrightarrow HNC$ pomocou vzťahu

$$K = \frac{Q'(HNC)}{Q(HCN)} = \frac{Q(HNC)}{Q(HCN)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{HNC}}{kT}\right). \quad (5.10)$$

Takto získané hodnoty rovnovážnej konštanty spolu s percentuálnym zastúpením HNC pri danej teplote sú v tabuľke 5.6

Tabuľka 5.6: Hodnoty rovnovážnej konštanty pre izomerizáciu HCN na HNC v závislosti na teplote a percentuálne zastúpenie HNC pri danej teplote

T[K]	K(T)	%(HNC)
250	1.2E-13	1.2E-11
300	1.8E-11	1.8E-09
350	6.6E-10	6.6E-08
400	9.9E-09	9.9E-07
450	8.2E-08	8.2E-06
500	4.5E-07	4.5E-05
550	1.8E-06	1.8E-04
600	5.7E-06	0.001
650	1.5E-05	0.002
700	3.5E-05	0.003
750	0.0001	0.007
800	0.0001	0.01
850	0.0002	0.02
900	0.0004	0.04
950	0.0006	0.06
1000	0.0009	0.09

5.2.3 Výpočet integrálnych absorpčných koeficientov

Z dostupných dát boli spočítané integrálne absorpčné koeficienty spektrálnych čiar HCN a HNC. Pre ich výpočet zo známej hodnoty Einsteinovho koeficientu stimulovanej emisie A_{mn} bol použitý vzťah [38]

$$S = \frac{C(2J_n + 1)}{Q\nu^2} \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)\right] A_{mn}, \quad (5.11)$$

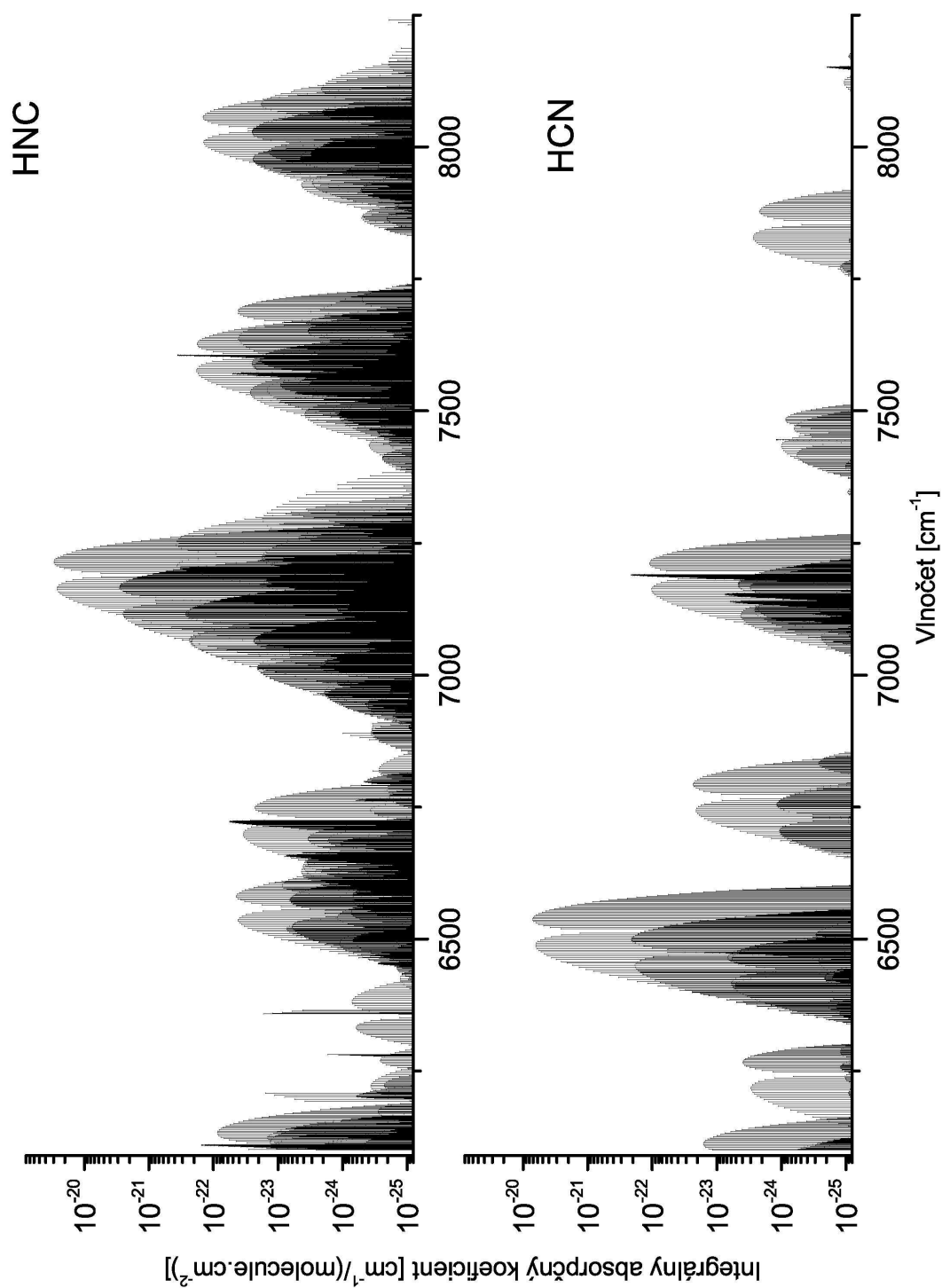
kde Q je rotačno-vibračná partičná funkcia pre teplotu T . J_n je rotačné kvantové číslo hornej hladiny, E_m je energia spodnej hladiny, ΔE je rozdiel energie zúčastnených hladín, ν je vlnčet daného prechodu, C je rozmerová konštanta, ktorá v našom prípade má hodnotu $1,3271 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-1} \text{ s}$. Rozdiel vo výpočtoch pre dva vyššie spomínané predpoklady je v použití rôznych hodnôt partičnej funkcie. Pre prvý predpoklad bola použitá vo vzťahu 5.11 partičná funkcia $Q(Total)$, a ako nulová energia pre obe izoméry bola braná energia najnižšej hladiny HCN. Pre druhý predpoklad boli použité partičné funkcie $Q(HCN)$, $Q(HNC)$ a hodnoty nulovej energie boli brané pre každý izomér ako energie najnižšej hladiny daného izoméru.

K spracovaniu údajov o energetických hladinách HCN a HNC bol napísaný program v jazyku C# (C sharp), ktorý nám s dostupnými údajmi umožnil vykonať všetky požadované operácie. Príklad výstupu tohto programu je v tabuľke 5.8. Značenie stĺpcov v tabuľke 5.8 je rovnaké ako v tabuľke 5.2 z jediným rozdielom, jednou čiarkou sú označené údaje vyššej hladiny a dvoma čiarkami nižšej hladiny. Príklad výsledného spektra je na obrázku 5.13. Spektrum na obr. 5.13 bolo spočítané pre oddelené TD systémy jednotlivých izomérov pri teplote 300 K. Na obrázku 5.14 je rovnaká oblasť vlnových dĺžok počítaná pre plyn v TD rovnováhe, v ktorom prebieha izomerizácia pri 900 K.

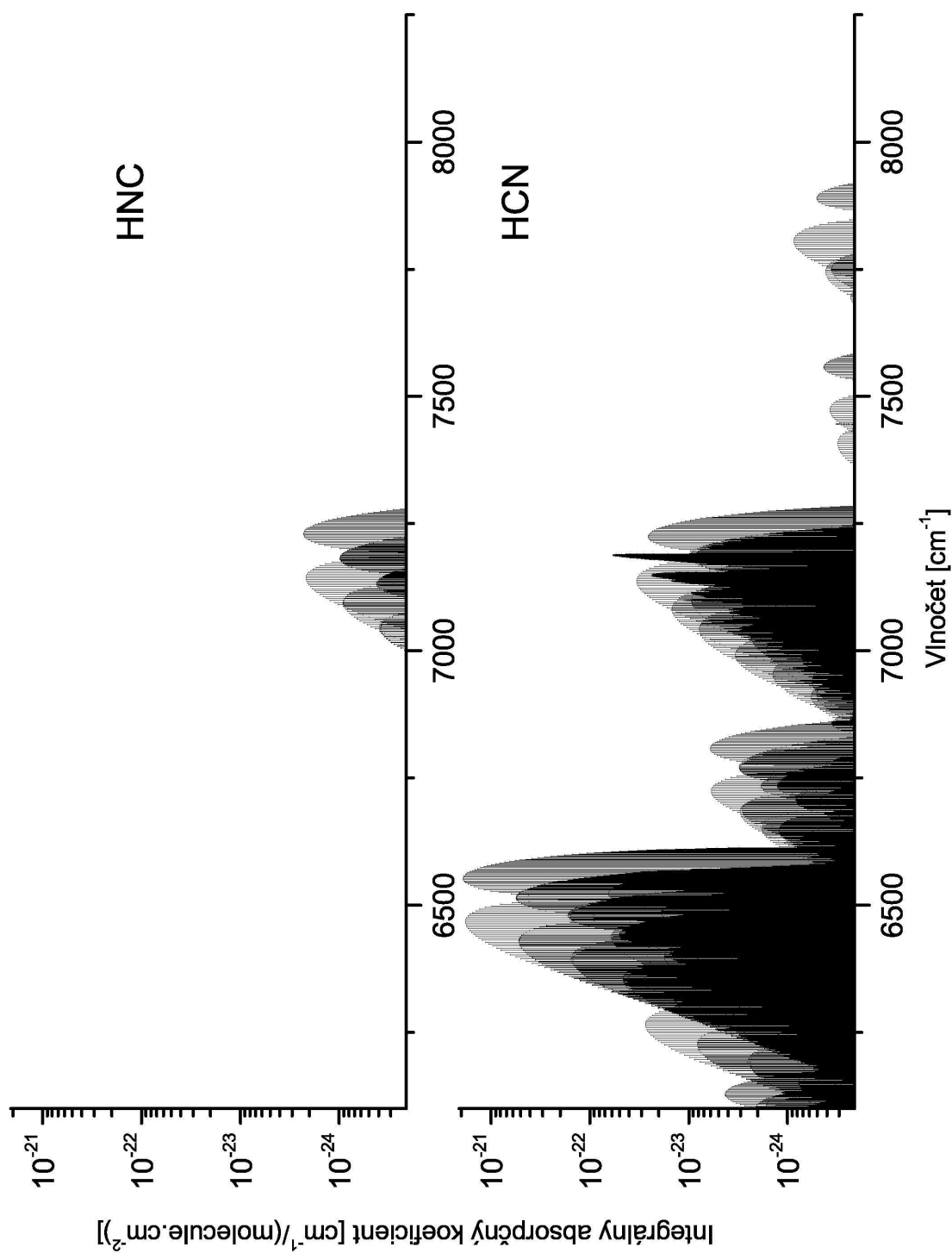
Tabuľka 5.7: Hodnoty stavovej sumy získané explicitnou sumáciou cez energetické hladiny pre jednotlivé izoméry. Pre každý izomér je ako nulová energia braná energia základného stavu daného izoméru

Teplota [K]	Q(HCN)	Q(HNC)
5	2.73	2.68
50	23.83	23.32
100	47.32	46.42
150	70.96	70.90
200	95.41	99.02
250	121.71	132.56
300	150.84	172.71
350	183.60	220.38
400	220.62	276.40
450	262.45	341.59
500	309.64	416.81
550	362.72	502.96
600	422.25	600.98
650	488.81	711.84
700	563.02	836.51
750	645.55	975.96
800	737.08	1131.12
850	838.37	1302.86
900	950.18	1491.99
950	1073.34	1699.21
1000	1208.50	1924.95

Obrázok 5.13: Príklad spektra v rozsahu 6100 cm^{-1} až 8250 cm^{-1} pri 300 K . Pre výpočet bola použitá partičná funkcia $Q(\text{HNC})$, a pre HCN partičná funkcia $Q(\text{HCN})$



Obrázok 5.14: Príklad spektra v rozsahu 6100 cm^{-1} až 8250 cm^{-1} . Pri 900 K . Pre výpočet integrálnych absorpčných koef. spektrálnych čiar HNC bola použitá partičná funkcia $Q'(HNC)$, a pre HCN partičná funkcia $Q(HCN)$



Tabuľka 5.8: Zoznam najintenzívnejších spektrálnych čiar HCN a HNC v rozsahu 6000 - 8000 cm^{-1} , za predpokladu že HCN a HNC sa správajú ako izolované plyny. Popis slúpcov vid' text str. 36.

ID2	ID2	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$E[\text{cm}^{-1}]$	$E[\text{cm}^{-1}]$	$A[\text{s}^{-1}]$	S	J'	p'	n'	ν_1'	ν_2'	ν_3'	J''	p''	n''	ν_1''	ν_2''	ν_3''	iso'	iso''	
18119	14611	6538.2535	6644.7710	106.5175	3.04797	7.15E-21	9	1	69	2	0	0	8	1	1	1	0	0	0	0	0
14678	11411	6535.6712	6618.5207	82.8495	3.02614	7.12E-21	8	1	68	2	0	0	7	1	1	1	0	0	0	0	0
21739	18051	6540.7935	6673.9357	133.1422	3.06604	6.99E-21	10	1	69	2	0	0	9	1	1	1	0	0	0	0	0
11477	8491	6533.0468	6595.1857	62.1389	2.99901	6.88E-21	7	1	67	2	0	0	6	1	1	1	0	0	0	0	0
25529	21671	6543.2918	6706.0147	162.7229	3.08127	6.67E-21	11	1	69	2	0	0	10	1	1	1	0	0	0	0	0
8555	5861	6530.3802	6574.7662	44.3860	2.96416	6.43E-21	6	1	65	2	0	0	5	1	1	1	0	0	0	0	0
18580	14646	7215.0761	7323.93059	108.8545	17.8599	2.97E-20	9	1	530	-2	-2	-2	8	1	36	0	0	0	0	-2	1
15122	11446	7212.3913	7297.05903	84.6677	17.7189	2.96E-20	8	1	512	-2	-2	-2	7	1	36	0	0	0	0	-2	1
22213	18086	7217.7217	7353.78437	136.0626	17.9791	2.90E-20	10	1	543	-2	-2	-2	9	1	36	0	0	0	0	-2	1
11897	8525	7209.6677	7273.17055	63.5029	17.5474	2.87E-20	7	1	487	-2	-2	-2	6	1	35	0	0	0	0	-2	1
26015	21706	7220.3282	7386.61957	166.2914	18.0822	2.76E-20	11	1	555	-2	-2	-2	10	1	36	0	0	0	0	-2	1
8947	5894	7206.9056	7252.26606	45.3605	17.3316	2.68E-20	6	1	457	-2	-2	-2	5	1	34	0	0	0	0	-2	1
11897	14646	7164.3161	7273.17055	108.8545	19.8539	2.65E-20	7	1	487	-2	-2	-2	8	1	36	0	0	0	0	-2	1

5.3 Odhad intenzít

Naším cieľom bolo zistiť aké minimálne hodnoty koncentrácie HCN/HNC sme schopný spoľahlivo detekovať pomocou CRDS v našej konfigurácii (viď kapitola 6.1). Taktiež nás zaujímalo, ktoré spektrálne čiary HCN a HNC sme schopný, pri optimálnych podmienkach vyplývajúcich s kinetického modelu, pozorovať. Pred meraním koncentrácií produktov na aparátúre FALP je však potrebné experimentálne overiť polohy absorpčných čiar jednotlivých produktov. Za týmto účelom bol navrhnutý experiment *Heated HCN tube*. Ide o trubicu naplnenú HCN, buď čistým, alebo v zmesi si iným chemicky neinteragujúcim plynom, napr. héliom. Pri zahriatí na vysokú teplotu izomerizáciou HCN vzniká HNC. Cieľom odhadov pre tento experiment bolo zistiť ako sa s teplotou vyvíja hodnota absorpčného koeficientu a pri akých teplotách dosiahne detekovateľné hodnoty.

Pri výpočtoch spektier HCN a HNC sú výstupom plochy spektrálnych čiar. Parametre potrebné pri odhadoch sú dané buď konštrukciou aparátúry, alebo kinetickým modelom. Preto bolo jednoduchšie previesť odhad minimálnej detekovateľnej koncentrácie na hľadanie minimálnej detekovateľnej hodnoty integrálneho absorpčného koeficientu spektrálnej čiary, pri daných podmienkach a koncentrácií. Výhodou tohto postupu je, že ak dôjde k zmene niektorých parametrov experimentálneho usporiadania, nevznikne nutnosť prepočítavať získané spektrá. V tomto prípade sa v už spočítanom spektre len posunie spodná hranica. Citlivosť CRDS spektrometru v našom experimentálnom usporiadaní je známa z predošlých experimentov [39,40]. Prvým predpokladom odhadov bolo, aby tlakové rozšírenie spektrálnych čiar malo čo najmenší vplyv na profil čiary, podľa možnosti zanedbateľný, a mohli sme použiť na aproximáciu profilu čary Gaussovú funkciu podľa vzťahu 3.20.

Zrážkové rozšírenie budeme brať ako zanedbateľné ak neprekročí desatinu hodnoty rozšírenia Doppleroho. Vo výraze pre Dopplerové rozšírenie spektrálnej čiary sa vyskytuje vlnová dĺžka žiarenia. Vlnové dĺžky laserov používaných na aparátúre MDC ležia v rozsahu cca 1370 nm až 1560nm. Pre potreby odhadov bol použitý rozsah 1300nm až 1600nm.

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 1300 \text{ nm} \rightarrow 7692 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_2 &= 1600 \text{ nm} \rightarrow 6250 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Pre teplotu $T = 300\text{K}$ a relatívnu atómovú hmotnosť $m_0 = 27$ je pre dané vlnové dĺžky pološírka Dopplerovsky rozšírených spektrálnych čiar podľa vzťahu 3.21 rovná

$$\begin{aligned}\Delta\nu_D(\lambda_1) &= 549 \text{ MHz} \rightarrow 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_D(\lambda_2) &= 446 \text{ MHz} \rightarrow 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Zrážkové rozšírenie pre optimálny tlak daný kinetickým modelom 150 Pa (1,1 torr) a teplotu 300 K je rádovo $\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Čo nás oprávňuje pri výpočtoch používať vyššie spomínanú aproximáciu tvaru čiary. Pri 300 K sa hodnoty zrážkového a Dopplerovho rozšírenia vyrovnávajú pri tlakoch $\sim 9300 \text{ Pa}$ ($\sim 70 \text{ torr}$).

Zo vzťahov 3.3, 3.4 a 3.20 dostávame frekvenčnú závislosť absorpčného koeficientu

$$\alpha(\nu) = n \frac{S}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma_D^2}\right]. \quad (5.12)$$

Citlivosť CRDS spektrometru je udávaná ako hodnota absorpcie v strede najslabšej spoľahlivo detekovateľnej absorpčnej čiary A_{min} . Je daná konštrukciou a nastavením optiky a rezonátora. Hodnota najmenšieho merateľného absorpčného koeficientu α_{min} je daná dĺžkou absorpčnej dráhy L , ktorá nemusí byť zhodná z dĺžkou rezonátora, a hodnotou minimálnej absorpcie A_{min} podľa

$$\alpha_{min} = \frac{A_{min}}{L}. \quad (5.13)$$

Pre hodnotu absorpčného koeficientu v maxime absorpčného píku platí

$$\alpha(\nu_0) = n \frac{S}{\sqrt{2\pi}\sigma_D}. \quad (5.14)$$

Minimálna hodnota integrálneho absorpčného koeficientu, ktorú je možné pri citlivosti α_{min} , koncentrácii n a šírky Dopplerovsky rozšírenej čiary σ_D pozorovať, je

$$S = \frac{\alpha_{min}}{n} \sqrt{2\pi}\sigma_D. \quad (5.15)$$

Pre praktické použitie je však výhodnejšie používať namiesto parametru σ_D plnú šírku v polovici maxima (FWHM) spektrálnej čiary $\Delta\nu_D$ (viď vzťah 3.22)

$$S = \frac{\alpha_{min}}{n} \frac{\sqrt{2\pi}\Delta\nu_D}{2.35} \quad (5.16)$$

V prípade, že koncentrácia častíc sa na dráhe lúča mení a výslednú absorpciu pri jednom prechode je nutné vyjadriť pomocou stĺpcovej hustoty

$$A(\nu) = \sigma(\nu) \int_0^L n(x) dx, \quad (5.17)$$

tak sa vzorec 5.16 modifikuje na

$$S = \frac{A_{\min}}{\int_0^L n(x) dx} \frac{\sqrt{2\pi} \Delta \nu_D}{2.35} \quad (5.18)$$

5.3.1 Kinetický model

Pre CRDS v našom usporiadaní bola predošlými experimentmi zistená minimálna citlivosť je $A_{\min} = 5 \cdot 10^{-8}$ [39]. Integráciou výstupu kinetického modelu sme získali hodnotu integrálu stĺpcovej hustoty

$$N_C = 5,33 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

Tá je však súčtom pre obe izoméry, preto bola vo výpočtoch použitá polovica tejto hodnoty. Pre hodnoty Dopplerovho rozšírenia uvedené vyššie dostávame hodnoty minimálneho integrálneho absorpčného koeficientu S

$$\Delta \nu_D(\lambda_1) = 549 \text{ MHz} \Rightarrow S = 3,66 \cdot 10^{-21} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{molecule.cm}^{-2}}$$

$$\Delta \nu_D(\lambda_2) = 446 \text{ MHz} \Rightarrow S = 5,05 \cdot 10^{-21} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{molecule.cm}^{-2}}$$

Tieto hodnoty sú vyznačené prerušovanou čiarou na obrázku 5.15 v spektre HCN a HNC spolu s rozsahmi laserov, ktoré máme k dispozícii. Pre obidva izoméry naše lasery pokrývajú oblasti z absorpčnými čiarami, ktoré nám umožnia zistiť koncentráciu príslušného izoméru. Hodnota integrálneho absorpčného koeficientu pre najsilnejšie absorpčné čiary je uvedená v tabuľke 5.8

5.3.2 Heated HCN tube

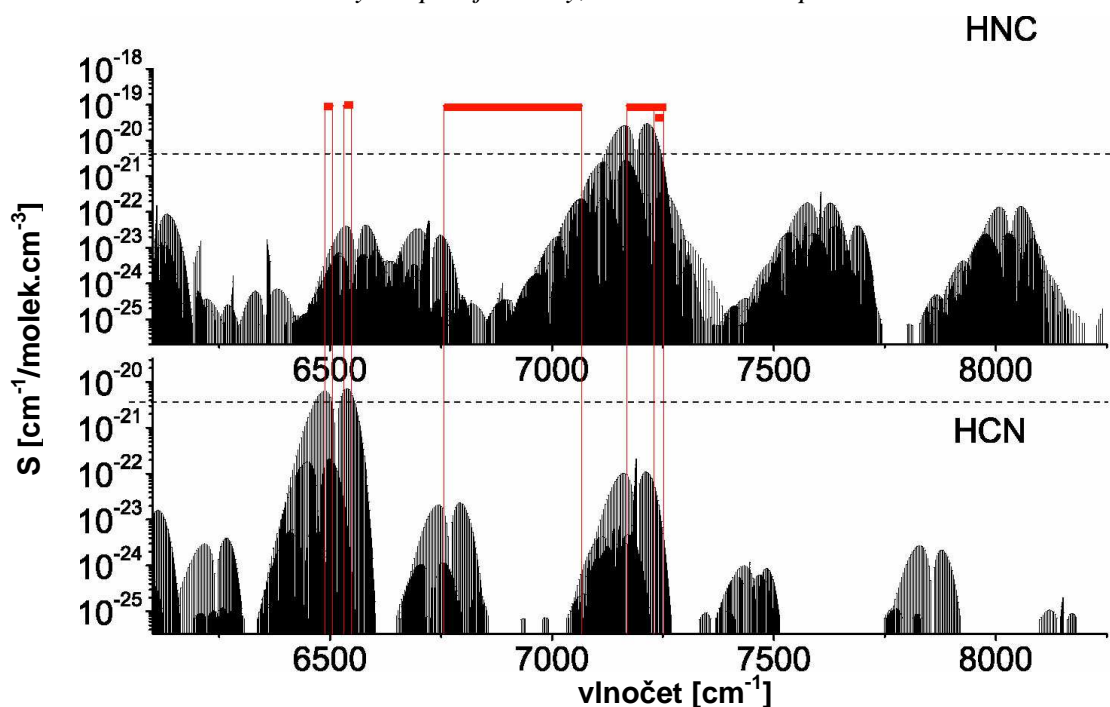
V prípade, že rezonátor vyplníme určitým množstvom HCN, či už samotného alebo v zmesi s iným chemicky neinteragujúcim plynom, môžeme zohrievaním na vysoké teploty získať nezanedbateľnú koncentráciu HNC. Predpokladáme, že celá náplň trubice je v termodynamickej rovnováhe pri danej teplote a všetky prípadne gradienty koncentrácie a teploty môžeme zanedbať. V takomto prípade môžeme považovať za absorpčnú dráhu

vzdialenosť zrkadiel rezonátora (0,75 m vid' kapitola 6.1.4) . Detekčný limit pre absorpčný koeficient sa tým posunie na

$$\alpha_{min} = 6,67 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}.$$

Pri odhade tohto prípadu bol zvolený iný postup. Cieľom bolo zistiť ako sa bude vyvíjať hodnota absorpčného koeficientu z rastúcou teplotou pri konštantnej koncentrácii častíc. Do výpočtov bola zahrnutá teplotná závislosť hodnoty integrálneho absorpčného koeficientu, Dopplerovho rozšírenia, zrážkového rozšírenia a koncentrácie HNC. Podľa výpočtov v kapitole 5.2 bola vybraná najintenzívnejšia čiara HNC ktorá leží v ladiacom rozsahu našich laserov. Ide o čiara s vlnovou dĺžkou 1387 nm ($7209,66 \text{ cm}^{-1}$). Odhad intenzít pre HCN nieje potrebné pre tento prípad robiť, keďže sa vyskytuje v dostatočných koncentráciách. Pre vybranú čiara boli vypočítané teplotné závislosti absorpčného koeficientu α pre trubicu obsahujúcu čisté HCN a pre zmes obsahujúcu 5% HCN v He. K tomu boli použité analytické vyjadrenia partičných funkcií HCN a HNC z kapitoly 5.2. Odhady boli počítané pre 4 rôzne koncentrácie HCN $3,21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $3,21 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $6,43 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $1,29 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Tieto koncentrácie odpovedajú koncentráciám čistého HCN pri tlakoch 1, 10, 20 a 40 torr pri izbovej teplote. Hodnoty tlakov zmesi HCN s He pri 300 K sú 20, 200, 400 a 800 torr. Výsledné závislosti absorpčného koeficientu sú v obrázkoch 5.17 a 5.18. Z obrázku 5.18 je vidieť že zvyšovanie tlaku 5% zmesi HCN v He pri stálej teplote nie je najvhodnejšou cestou na zvyšovanie intenzity absorpčnej čiary v jej maxime. Rast intenzity zvyšovaním koncentrácie pri danej teplote je brzdený zväčšovaním zrážkového rozšírenia. Hodnoty pološírok Dopplerovsky a zrážkovo rozšírenej spektrálnej

Obrázok.5.15.: Spektrum HCN/HNC z vyznačenou hranicou detekcie (prerušovaná čiara) pri optimálnych podmienkach podľa kinetického modelu v kapitole 5.1. Vyznačené sú taktiež oblasti v ktorých operujú lasery, ktoré máme k dispozícii v laboratóriu



čiary pri teplote 1000 K pre štyri rôzne koncentrácie čistého HCN sú v tabuľke 5.9 a pre HCN v 5% zmesi v tabuľke 5.10. Teplotné závislosti celkového rozšírenia pre 4 rôzne koncentrácie čistého HCN a HCN v zmesi sú na obrázku 5.16. Pomer Dopplerovho a zrážkového rozšírenia sa s teplotou nemení. Taktiež pri vysokých tlakoch dochádza vplyvom rozširovania čiar k ich prekryvaniu čiarami HCN. Hodnoty integrálnych absorpčných koeficientov čiar HCN sú v tejto oblasti v tomto experimentálnom usporiadaní o rád väčšie (viď obr. 5.14). To značne komplikuje identifikáciu spektrálnych čiar HNC. Výhodnejšie je zvyšovať podiel HCN v zmesi, ktorej celkový tlak nepresahuje 20 torr pri teplote 300K a následne zvyšovať teplotu. Ideálne by bolo použiť čisté HCN, ale to je nemožné z bezpečnostných dôvodov.

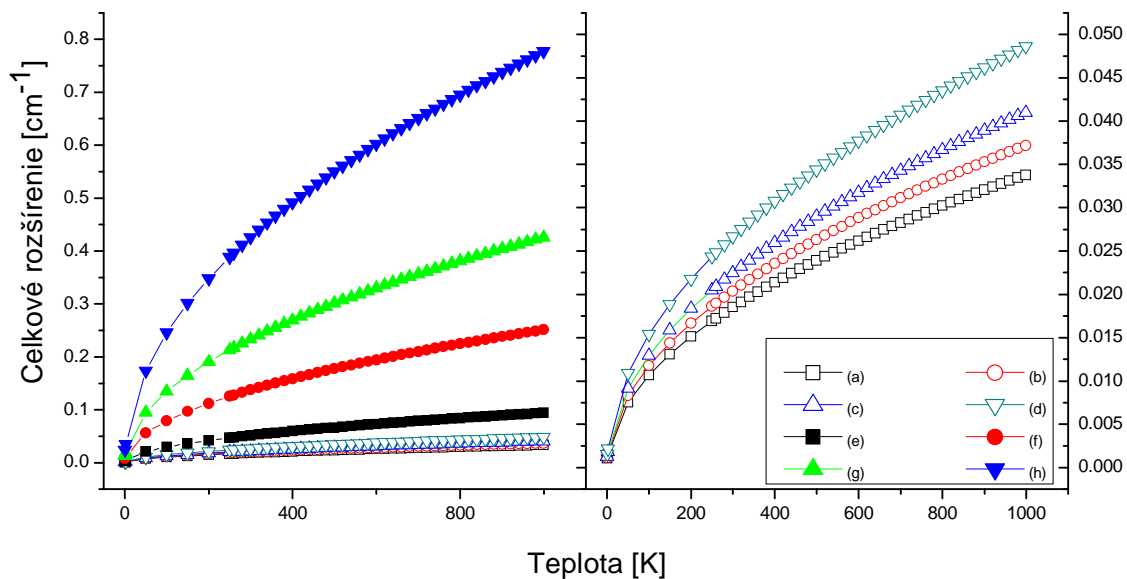
Tabuľka 5.9: Hodnoty Dopplerovho, zrážkového a celkového rozšírenia vybranej spektrálnej čiary HNC pre 4 rôzne koncentrácie HCN pri 1000 K. Uvedený je tiež pomer Dopplerovho a zrážkového rozšírenia

Koncentrácia HCN [cm^{-3}]	Rozšírenie [cm^{-1}]			Pomer Dopplerovho a zrážkového rozšírenia
	Dopplerové	zrážkové	celkové	
$3.21 \cdot 10^{16}$	0.03341	0.00038	0.034	88.25
$3.21 \cdot 10^{17}$	0.03341	0.00379	0.037	8.82
$6.43 \cdot 10^{17}$	0.03341	0.00758	0.041	4.41
$1.29 \cdot 10^{18}$	0.03341	0.01521	0.049	2.20

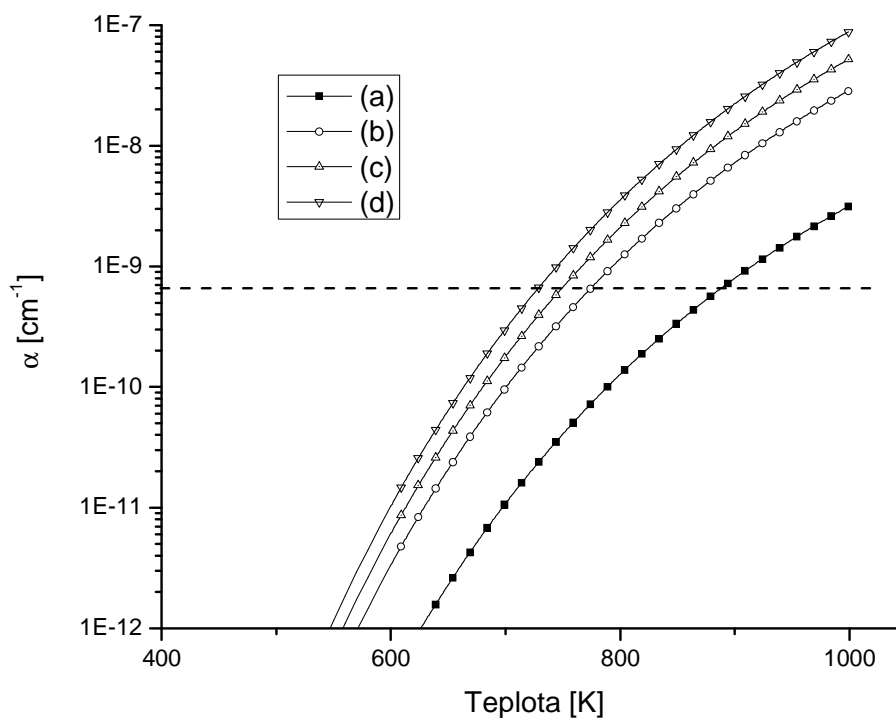
Tabuľka 5.10: Hodnoty Dopplerovho, zrážkového a celkového rozšírenia vybranej spektrálnej čiary HNC pre 4 rôzne koncentrácie HCN v 5% zmesi z He pri 1000 K. Uvedený je tiež pomer Dopplerovho a zrážkového rozšírenia

Koncentrácia HCN [cm^{-3}]	Rozšírenie [cm^{-1}]			Pomer Dopplerovho a zrážkového rozšírenia
	Dopplerové	zrážkové	celkové	
$3.21 \cdot 10^{16}$	0,07688	0,0174	0,094	4,41
$3.21 \cdot 10^{17}$	0,07688	0,1742	0,251	0,44
$6.43 \cdot 10^{17}$	0,07688	0,3489	0,425	0,22
$1.29 \cdot 10^{18}$	0,07688	0,7001	0,777	0,10

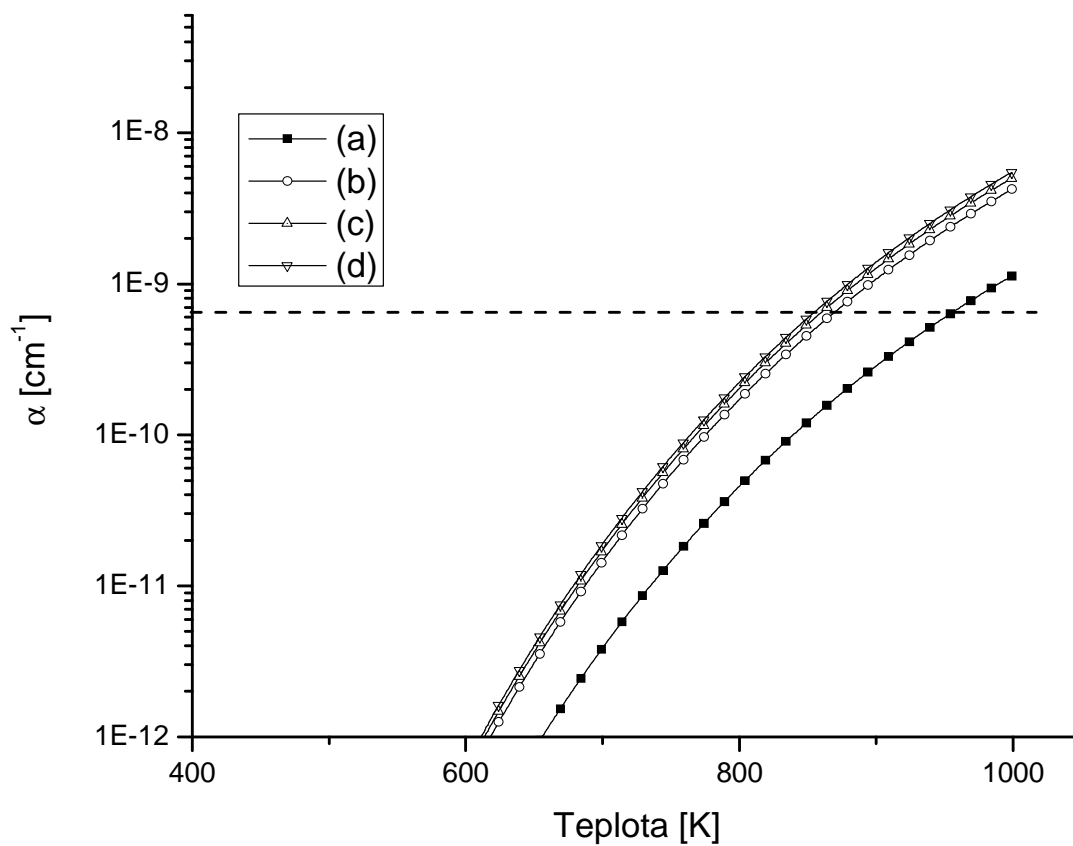
Obrázok 5.16: Závislosť celkového rozšírenia vybranej absorpčnej čiary HNC pre 4 rôzne koncentrácie čistého HCN ((a)-(d)) a v 5% zmesi z He ((e)-(h)). V ľavo sú vykreslené všetky závislosti pre porovnanie. Pravá časť detail rozšírení v čistom HCN. (a) a (e) $3,21 \cdot 10^{16}$, (b) a (f) $3,21 \cdot 10^{17}$, (c) a (g) $6,43 \cdot 10^{17}$, (d) a (h) $1,29 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



Obrázok 5.17: Teplotná závislosť absorpčného koeficientu pre vybranú spektrálnu čiaru HNC pre rôzne koncentrácie HCN a) $3,21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; b) $3,21 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; c) $6,43 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; d) $1,29 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Prerušovanou čiarou je vyznačený detekčný limit



Obrázok 5.18: Teplotná závislosť absorbného koeficientu pre vybranú spektrálnu čiaru HNC pre rôzne koncentrácie HCN a) $3,21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; b) $3,21 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; c) $6,43 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; d) $1,29 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. V zmesi kde HCN tvorí 5%. Prerušovanou čiarou je vyznačený detekčný limit



6 Experiment

Pred vlastným meraním pomeru produktov disociatívnej rekombinácie HCNH^+ bolo potrebné experimentálne overiť polohy absorpčných čiar a vybrať najvhodnejšie k meraniu koncentrácie jednotlivých produktov. Tieto merania boli vykonané na aparátúre *Microwave Discharge Cell* (MDC) pomocou CRDS spektrometra. Získané údaje sú v kapitole Výsledky. Softvér pre spracovanie údajov získaných z meraní pomocou CRDS spektrometra je krátko popísaný v kapitole Spracovanie meraní a je demonštrovaný na výsledkoch dvoch projektov, ktorých sa autor zúčastnil pred začiatkom experimentálnej práce na projekte HCNH^+ (viď kapitola 6.3). Výsledky týchto projektov boli už s časti alebo kompletne publikované [18, 20]

6.1 CRDS spektrometer

Ide o cw-CRDS diagnostický systém v konfigurácii, ktorú prvýkrát použil kolektív D. Romaniniho [31]. Teoretické základy fungovania tejto techniky sú uvedené v kapitole 4. Najnižšie spoľahlivo merateľné hodnoty absorpcie tohto spektrometeru sú približne $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ [39]. Hodnoty najmenších spoľahlivo detekovateľných absorpčných koeficientov závisia od dĺžky absorbujúceho prostredia vo vnútri rezenátora. Hodnoty sa pohybujú od $\sim 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ pre neutrálne produkty vyplňujúce celú dĺžku rezonátoru, až po $\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ pre rýchlo zanikajúce ióny, napr. v pulznom výboji.

Spektrometer je tvorený laserom, optickým spínačom, sústavou zrkadiel slúžiacou na presné nasmerovanie laserového lúča do rezenátora a fotodetektorom. Na určovanie zmien vlnovej dĺžky laseru je používaný Fabry-Perotov interferometer. Absolútna hodnota vlnovej dĺžky je určená pomocou *wavemetru*, ktorý pracuje na princípe Michelsonovho interferometru a ako etalón používa teplotne stabilizovaný HeNe laser. Vlnové dĺžky používaných laserov sa pohybujú v blízkej infračervenej oblasti. Sledovanie dráhy lúča laseru je možné iba pomocou špeciálnej fluorescenčnej karty. Na zjednodušenie správneho nasmerovania je pridaný pomocný HeNe laser pracujúci vo viditeľnej oblasti. O riadenie experimentu sa stará počítač PC s rýchlym A/D-D/A prevodníkom, podporený niekoľkými analógovými obvodmi.

6.1.1 Lasery

Ako zdroje laserového svetla boli použité komerčne dodávané DFB (*distributed feedback*) lasery v motýľovom púzdre (*butterfly package*) bežne používané v telekomunikáciách (viď obr. 6.1), alebo diodové lasery z externým rezenátorom napr. *SACHER Lasertechnik TEC500* (viď obr. 6.2). Zoznam laserov ktoré sú k dispozícii v našom laboratóriu je v tabuľke 6.1. Vlnové dĺžky všetkých týchto laserov ležia v blízkej infračervenej oblasti (near infrared - *NIR*). Teplota laserovej diódy je v oboch prípadoch kontrolovaná a stabilizovaná Peltierovým článkom. Vlnovú dĺžku DFB laserov je možné

ladiť pomocou teploty diódy alebo elektrického prúdu pretekajúceho diódou. Vlnová dĺžka laseru s vonkajším rezonátorom je ladená napätím, ktoré pomocou piezokeramického elementu mení parametre vonkajšieho rezonátora.

Obrázok 6.1: DFB laser v butterfly puzdre s vláknovým výstupom



Obrázok 6.2: Diódový laser z vonkajším rezonátorom.



Nastavenie vlnových dĺžok laserov je dlhodobo nestabilné a nelineárne, preto je pre správne určenie vlnovej dĺžky používaný Fabry-Perrotov interferometer (FP) spolu s wavemetrom na princípe Michelsonovho interferometra. Fabry-Perrotov (FP) interferometer je tvorený skleneným valcovým etalónom dlhým približne 10 cm a detektorom. Dĺžka etalónu odpovedá frekvenčnej vzdialenosti interferenčných pík $d_{FP} = 0,98332 \text{ GHz}$. Túto vzdialenosť je možné previesť na vlnovú dĺžku pomocou vzťahu

$$\Delta\lambda = \lambda - \frac{\lambda}{\frac{c}{\lambda} + d_{FP}} \quad (6.1)$$

Týmto spôsobom je však možné zistiť len zmenu vlnovej dĺžky a nie je absolútnu hodnotu. K určeniu absolútnej hodnoty je možné použiť buď wavemeter, alebo charakteristické spektrálne čiary so známymi vlnovými dĺžkami.

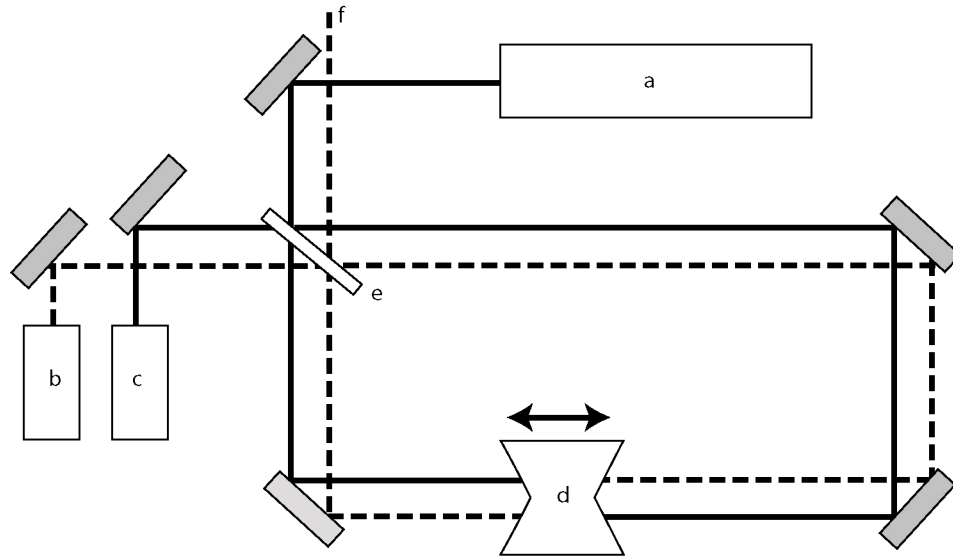
Tabuľka 6.1: Zoznam a rozsahy použitých laserov

Výrobca	Typ	stred [nm]	rozsah [nm]
Triquint	DFB	1381	± 1.5
LUCENT	DFB	1529	± 1.5
Mitsubishi	DFB	1539	± 1.5
Sacher	vonk. rezon.	1382	± 13
Sacher	vonk. rezon.	1447	± 32

6.1.2 Wavemeter

Toto zariadenie slúži na určovanie absolútnej hodnoty vlnovej dĺžky neznámeho laserového žiarenia. Ide vlastne o spektrometer z vysokým rozlíšením. Detail konštrukcie je uvedený v [41]

Obrázok 6.3: Schéma wavemetru. (a) referenčný HeNe laser, (b)(c) detektory, (d) pohyblivý kútový odrážač, (e) delič zväzku, (f) neznámy laser



Zariadenie funguje na princípe Michelsonovho interferometru s premenlivou dĺžkou ramien (viď obr. 6.3). Laserový zväzok so známou vlnovou dĺžkou (a) sa spolu so zväzkom s neznámou vlnovou dĺžkou (f) sa odráža od deliča zväzku (e) a dopadá na pohyblivý kútový odrážač (d) od ktorého je odrazený späť na delič zväzku. Kútový odrážač tvorí koncové zrkadlo obidvoch ramien Michelsonovho interferometru. Pohybom kútového odrážača dochádza k striedaniu interferenčných maxím a miním na deliči zväzku (e) pre oba lúče. Tieto zmeny sú zaznamenávané detektormi (b) a (c). Počet maxím a miním počas jednej cesty kútového odrážača závisí od dráhy, ktorú kútový odrážač prejde a od vlnovej dĺžky laseru. Keďže prejdená dráha je rovnaká pre oba lasery tak pomer počtu interferenčných maxím jednotlivých laserov je rovnaký ako pomer ich vlnových dĺžok. Výslednú vlnovú dĺžku neznámeho laseru získame ako

$$\lambda = \frac{N_{HeNe}}{N_{nezn}} \lambda_{HeNe} \quad (6.2)$$

kde N_{HeNe} a N_{Hezn} sú počty interferenčných maxím odpovedajúce jednotlivým laserom pri jednej ceste kútového odražača tam, alebo späť. Teoretická presnosť tohto zariadenia pri zmene počtu interferenčných maxím o jednotku je $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1} \sim 0.003 \text{ nm}$. V praxi dosahovaná presnosť samostatného wavemetra je vplyvom náhodných faktorov asi o rád horšia. Výslednú presnosť meraní je však možno za použitia FP interferometra a kalibrácie pomocou známych spektrálnych čiar vylepšiť až na hore spomínanú presnosť $\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$.

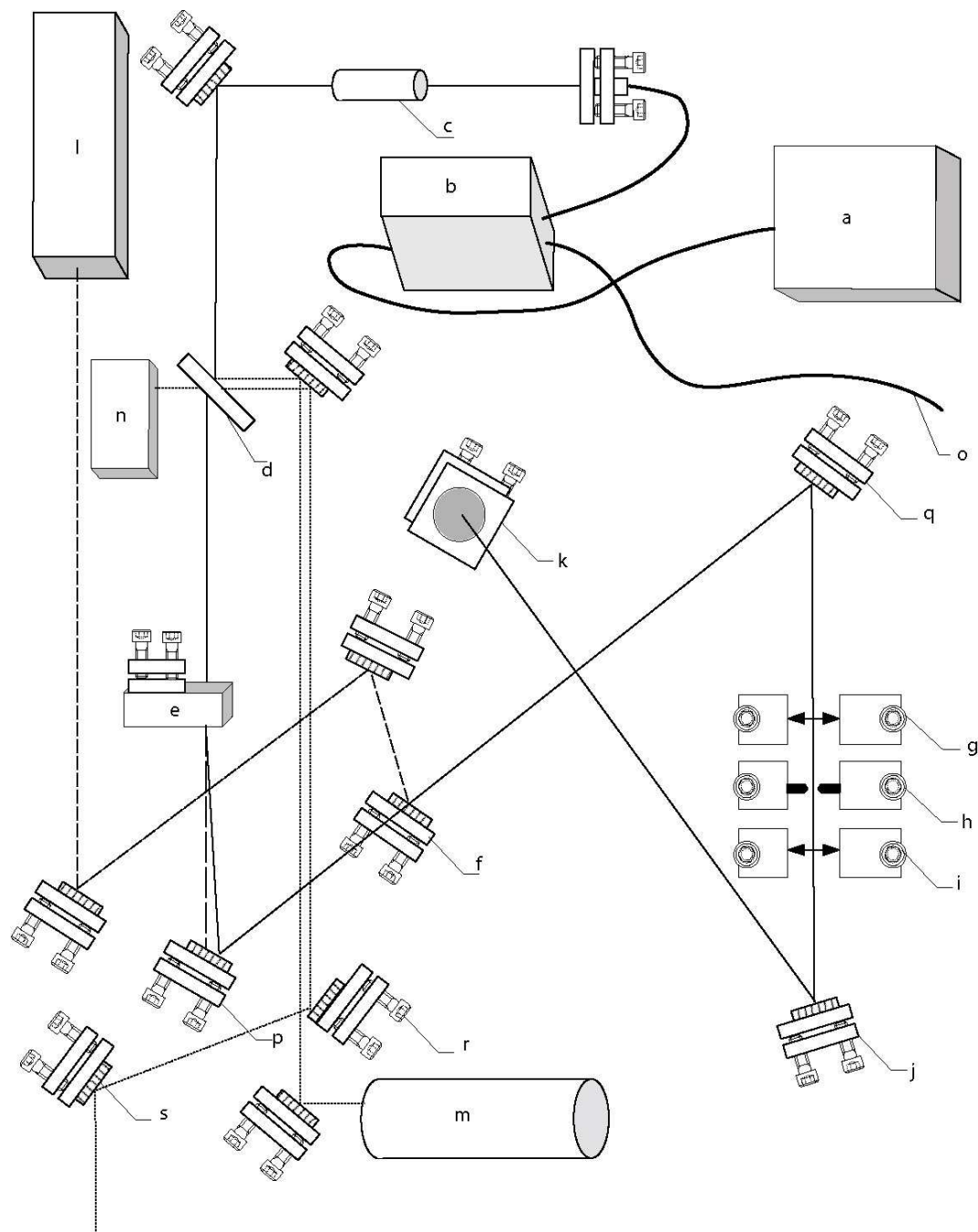
6.1.3 Optický systém

Všetky optické komponenty okrem wavemetra sú pevne uchytené na optickej doske. Nákras rozloženia komponentov je na obr. 6.4.

Laserový lúč prechádza deličom zväzku (*b*). Pritom vzniká laserový lúč s 5% intenzity pôvodného svetla, ktorý je optickým vláknom odvedený podľa potreby k iným zariadeniam. Laserový lúč potom prechádza cez optický izolátor (*c*), ktorý zabráňuje vníkaníu spätných odrazov do rezonátora laseru a emisii na inej vlnovej dĺžke. Optický izolátor pozostáva z polarizátora a štvrtvlnovej doštičky. Polarizátor je orientovaný tak, aby s hlavnými osami štvrtvlnovej doštičky zvieral uhly 45° a -45° . Pri prechode štvrtvlnovou doštičkou sa polarizácia laseru mení z lineárnej na kruhovú. V prípade spätného odrazu od ďalších optických prvkov sa kruhová polarizácia mení na lineárnu kolmú k ose polarizátora, takže odrazený lúč ním neprejde.

Laserový lúč ďalej prechádza deličom zväzku (*d*), odrazený lúč je potom nasmerovaný do Fabry-Perrotovho interferometru (*m*), signál je potom zaznamenávaný detektorom (*n*). Hlavný zväzok ďalej vstupuje do akusto-optického modulátora (*e*) (AOM), Isomet 1205C-2. AOM obsahuje kryštál PbMoO_4 a piezoelektrycký kryštál, na ktorý je privádzané periodické napätie s frekvenciou 80 MHz. Externým oscilátorom je rozkmitaný piezoelektrický kryštál, ktorého vibrácie sa šíria optickým kryštálom ako akustické vlnenie do akustického absorberu na druhej strane optického kryštálu. Na tomto pohyblivom vlnení dochádza k difrakcii a vzniku mimoriadneho lúča. Vplyvom difrakcie na pohyblivom vlnení dochádza k posunu vlnovej dĺžky laseru o frekvenciu oscilácie AOM. Uhol odklonu mimoriadneho lúča závisí na vlnovej dĺžke použitého laseru, preto je potrebné pri výmene laseru doladiť nastavenie optickej sústavy. Mimoriadny lúč je potom smerovaný zrkadlami (*p*) a (*q*) do priestorového filtra (*spatial filter*) tvoreného sústavou šošoviek (*g*) a (*i*) a *pinhole* clonou (*h*). Na clone dochádza k difrakcii laserovho zväzku. Priebeh intenzity nultého maxima difrakcie má približne gaussovský priebeh rovnako ako TEM_{00} mód rezonátora [31,32]. Lúč je potom zrkadlami (*j*) a (*k*) nasmerovaný do rezonátora. Detaily výpočtu vzdialenosti pinhole clony od zrkadiel rezonátora je uvedený v prílohe k [33]. K presnému ladeniu slúži pomocný HeNe laser (*l*), ten je nasmerovaný na zrkadlo (*f*) a ďalej po rovnakej dráhe ako infračervený laser. Zrkadlo (*f*) sa nachádza na výklopnom držiaku Newport T-Mount 80. HeNe laser vďaka svojej vlnovej dĺžke prechádza oboma zrkadlami rezonátora, ktoré sú vo viditeľnej oblasti priepustné. Pri meraní je toto zrkadlo odklopené a umožňuje voľný priechod infračerveného laseru. Na deliči zväzku (*d*) vznikajú dve odrazené lúče, jeden pri odraze z prednej steny a druhý odrazom zo zadnej steny. Jeden s týchto lúčov je vedený do Fabry-Perrotovho interferometru (*m*) a druhý je zrkadlami (*r*) a (*s*) nasmerovaný do wavemetru. Optické vlákno, (*o*) vystupujúce z vlákňového deliča zväzkov (*b*), slúži ako zdroj svetla pre referenčnú absorbnú celú obsahujúcu

Obrázok 6.4: Priestorové rozloženie optických prvkov. Lúč z DFB laseru (a) je optickým vláknom vedený cez delič zväzku (b) do optického izolátora (c). Ďalej pokračuje cez akusto-optický modulátor (e), zrkadlami (p) a (q) je nasmerovaný do priestorového filtra tvoreného šošovkami (g), (i) a clonou (h). Potom je nasmerovaný zrkadlami (j), (k) do osi rezonátoru.

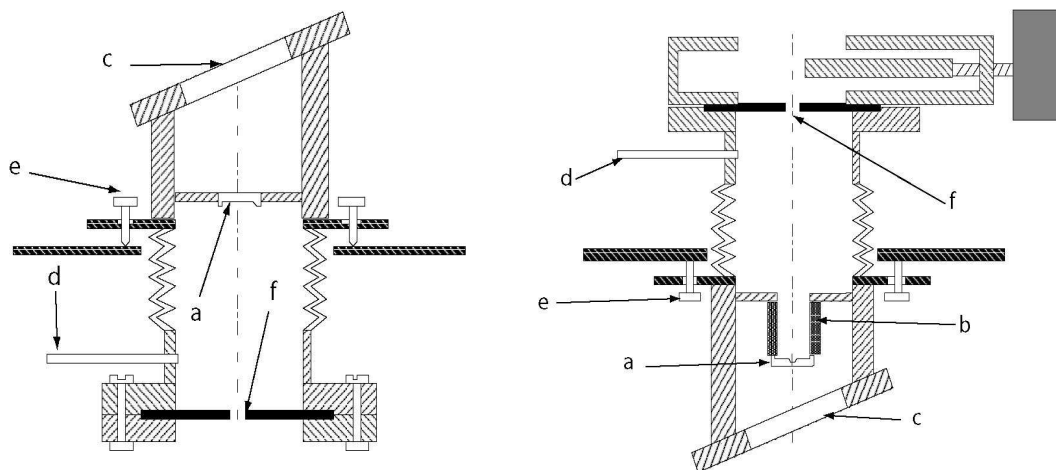


čisté HCN pod tlakom 100 torr. V prípade keď sa nepoužíva absorpčná cela je možné použiť toto optické vlákno na privedenie laseru do wavemetru.

6.1.4 Rezonátor

Vlastný rezonátor je tvorený dvoma guľovými zrkadlami s polomerom krivosti 1m a priemerom 0,775 cm. Zrkadla sú vo vzájomnej vzdialenosti 75cm. Výrobcom udávaná odrazivosť uprostred rozsahu je 0,99997. Pre nami zmerané časy $\tau_{RD} = 31\mu s$ vychádza odrazivosť $R = 0,99992$. Funkčné rozsahy vlnových dĺžok zrkadiel sú približne 200nm, preto je potrebné pri výmene laseru, za iný pracujúci na príliš vzdialenej vlnovej dĺžke, taktiež vymeniť zrkadla. Spodné zrkadlo je uložené na piezoelektrickom dutom valčeku. K nemu je cez priechodku privedené píllovité napätie 0-120V. Vstupné okienka sú vychýlené aby medzi nimi a zrkadlami nevznikali parazitné rezonátory [32]. Rez uložením horného a dolného zrkadla je na obrázku 6.4.

Obrázok 6.4: Rez horným (vľavo) a dolným (vpravo) uložením zrkadiel rezonátoru. a) zrkadlo; b) piezoelektrický valček; c) vstupné a výstupné okno; d) vstupný port He; e) ladiace skrutky; f) clona zabráňujúca pádu prachu na zrkadlo



6.1.5 Fotodetektor

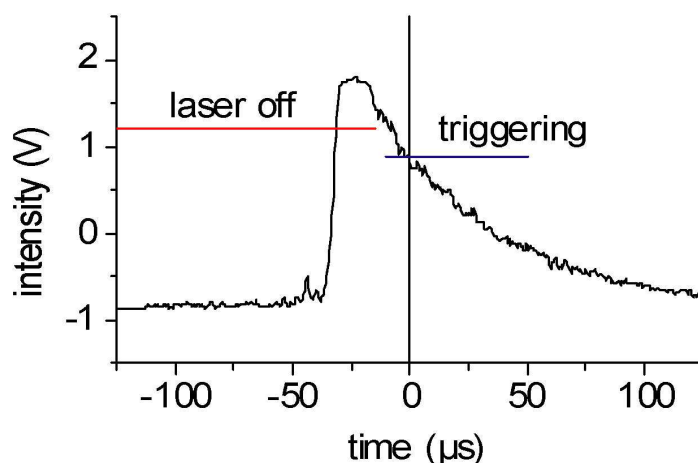
Ako fotodetektor je používaná lavínová InGaAs fotodióda. Je zapojená s napätím - 52V. Pracovný rozsah fotodiódy je 1100 - 1700 nm. Je umiestnená v tienenej krabicike spolu s prevodníkom prúd-napätie a zosilovačom. Cela krabička je umiestnená nad hornou časťou rezonátora. Laserový zväzok vystupujúci z rezonátora je fokusovaný šošovkou do aktívnej časti fotodiódy. Aby bola dosiahnutá čo najlepšia fokusácia laseru je možné detektorom pohybovať v obmedzenej miere vo všetkých smeroch.

6.1.6 Riadenie experimentu

Podrobný popis riadenia experimentu spolu s popisom softvéru je uvedený v [33]. Uvedieme preto len krátky popis.

Přlovitým napätím privádzaným na piezokeramické uloženie spodného zrkadla dochádza k periodickej zmene dĺžky rezonátora. V okamihu rezonancie začne intenzita svetla v rezonátore rýchlo narastať (viď odstavce 4.2.2). Keď signál na fotodetektore dosiahne predom definovanú úroveň U_1 je laserový lúč prerušený pomocou AOM a intenzita na fotodetektore začne exponenciálne klesať. Priebeh jednej RD udalosti je na obrázku 6.5. Pri poklese intenzity pod úroveň U_2 je možné začať záznam priebehu intenzity rign down udalosti. Po uplynutí času t_m začne AOM znovu prepúšťať laser a cyklus sa opakuje. Cyklus plnenia a vyprázdňovania rezonátora beží nezávisle na všetkých ostatných procesoch. Záznam priebehov jednotlivých RD udalostí je riadený softvérom. Vplyvom náhodných vibrácií a zmien teploty je výskyt jednotlivých RD udalostí náhodný v čase. Pre potreby časovo rozlíšených meraní je ku každej RD udalosti zaznamenávaný čas jej výskytu. Tento čas je synchronizovaný s mikrovlnným výbojom.

Obrázok 6.5: Priebeh jednej RD udalosti zaznamenaný digitálnym osciloskopom. Prevzaté z [33]



6.2 MDC

6.2.1 Konštrukcia

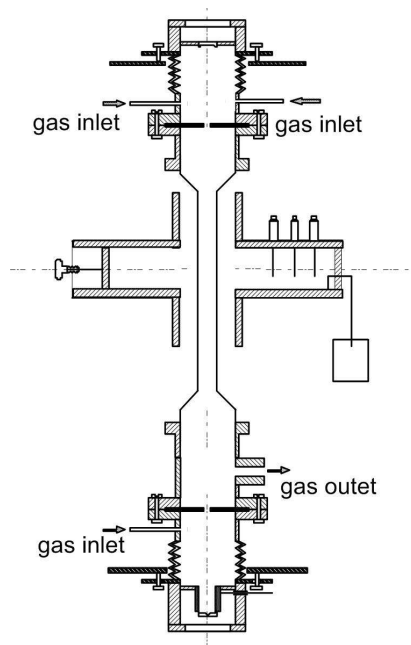
V priebehu meraní boli použité tri rôzne konštrukcie výbojky a tri rôzne verzie napúšťacieho systému. Boli použité dve rôzne mikrovlnné rezonátory. Spoje napúšťacích systémov sú riešené systémom Swagelok, väčšie spoje sú riešené systémom Con-Flat. K pripojeniu spektroskopických častí nebolo kvôli častej manipulácii použité medené, ale Vitonové tesnenie. Pre meranie tlaku vo výbojovej trubici bol použitý kapacitný membránový vákuometer, pre kontrolu tlakov v napúšťacom systéme boli použité

vákuometre typu Pennig a Pirani. Prietoky plynov boli merané prietokomerami s rozsahom 10, 100 a 10000 sccm.

Schému hlavnej časti aparatury spolu s prvou používanou výbojkou vidíme na obr. 6.6. Keďže základná časť aparatury zostávala rovnaká pre všetky tri používané výbojové trubice uvádzame podrobný obrázok uchytenia len prvej výbojovej trubice. Konštrukcia ďalších dvoch výbojových trubíc je len schematicky znázornená na obrázkoch vákuových schém napúšťania reaktantov daných trubíc.

V prvej výbojke je plazma budená v strednej časti výbojovej trubice, ktorá prechádza vlnovodom. Vnútorný priemer prvej trubice je 2,3 cm. Priemer vonkajšieho plášťa prvej výbojovej trubice je 4 cm. Medzi vnútorným a vonkajším plášťom je priestor, ktorý je možno využiť na chladenie výbojovej trubice pomocou tekutého dusíka. Pri meraniach HCN sme túto možnosť nevyužili. Trubica je na oboch častiach zakončená prírubami CF 40 na ktoré je umiestnený rezonátor CRDS spektrometra popísaný v odstavci 6.1.4. Na nich je v dolnej časti pripojený čerpací port a v hornej časti kapacitný membránový vákuometer. Vstupné porty plynov sa nachádzajú v hornej a dolnej časti v blízkosti zrkadiel. Mikrovlny s frekvenciou 2,45 GHz sú budené generátorom SAIREM s maximálnym výkonom 300 W. Celá konštrukcia spolu s optickou doskou je nesená zváraným oceľovým rámom. Pre zmiernenie vibrácií prenášaných podlahou je medzi oceľový rám a jeho stojan vložená polystyrénová doska.

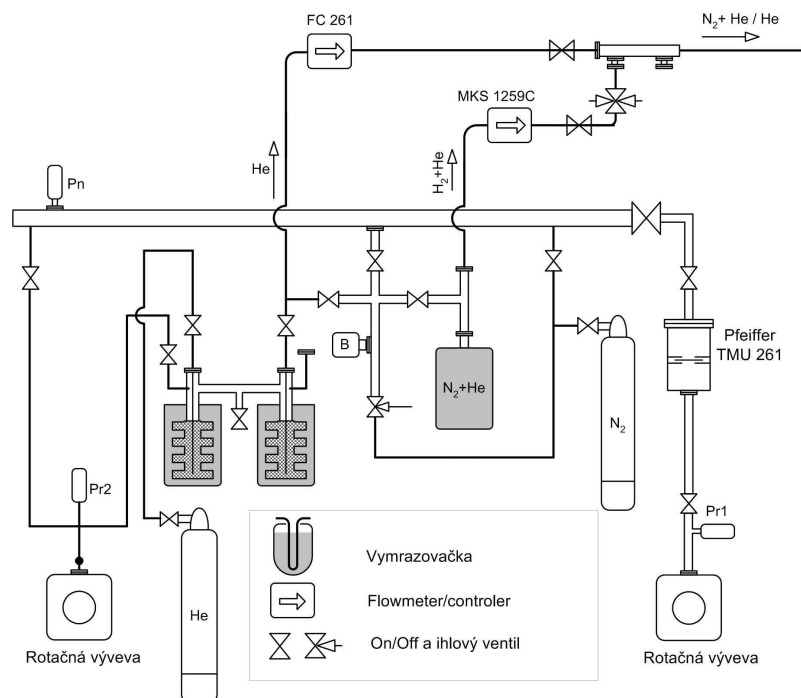
Obrázok.6.6: Schéma konštrukcie hlavnej časti aparatury a prvej výbojovej trubice.



Vákuovú časť aparatury MDC môžeme rozdeliť na dve priestorovo oddelené časti. Na časť pre napúšťanie hélia, ktorá je zdieľaná z aparaturou FALP, a časť pre napúšťanie reaktantov. Vákuové schéma napúšťania hélia bola pre všetky tri použité výbojky rovnaká vid' obr. 6.7. Pri používaní prvej a druhej výbojovej trubice bola časť napúšťania hélia

použitá k napúšťaniu dusíka. Pri meraní je hélium o čistote 5,0 dodatočne čistené priechodom cez zeolit chladený tekutým dusíkom. Hélium ďalej prechádza prietokomerom a je k nemu pridávaná buď, zmes hélia a dusíka z rezervoáru, alebo čistý dusík. Zmes ďalej preteká vymrazovačkou a je vedená do vstupných portov. Vákuová schéma napúšťania jednotlivých reaktantov bola pri každej použitej výbojke rôzna, odpovedajúca konštrukcii danej výbojky. Schéma napúšťania prvej výbojky je na obr. 6.8. Metán je napustený do rezervoára, odkiaľ je potom cez *prietokomer* a vymrazovačku vpúšťaný do výbojovej trubice.

Obrázok.6.7: Schéma vákuovej časti aparatury MDC, ktorá slúži na napúšťanie hélia

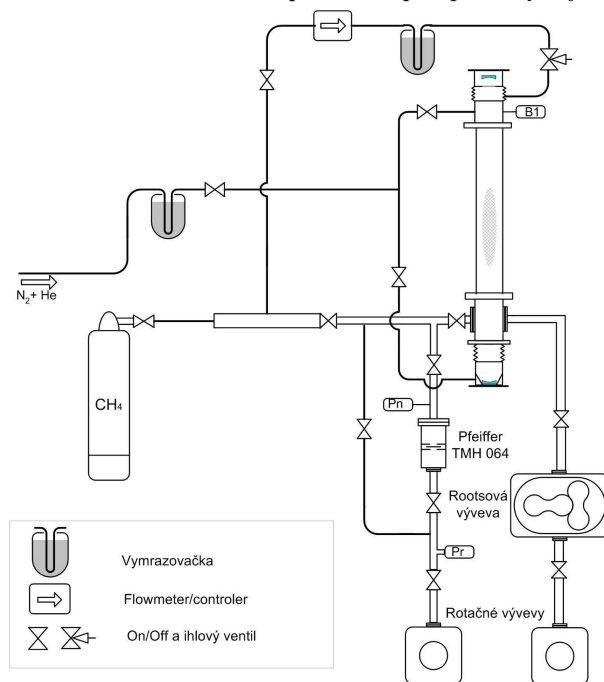


Vákuová schéma napúšťania plynov pre druhú výbojku je na obrázku 6.9. Mikrovlnný výboj je zapáľovaný v bočnom ramene výbojky kadiaľ prúdi väčšina hélia z dusíkom. Časť zmesi hélia-dusík je vpúšťané portami pri zrkadlách. Vpúšťanie metánu a príprava zmesi dusíka s héliom sú rovnaké ako pri prvej výbojke. Jedným z cieľov tejto úpravy bolo, aby sa všetky tri plyny nenachádzali spolu vo výboji. Výboj v zmesi týchto plynov viedol k nadmernej tvorbe usadenín na stenách výbojky, ktoré po odlúpnutí zo stien padali na zrkadla optického rezonátoru a znemožňovali meranie.

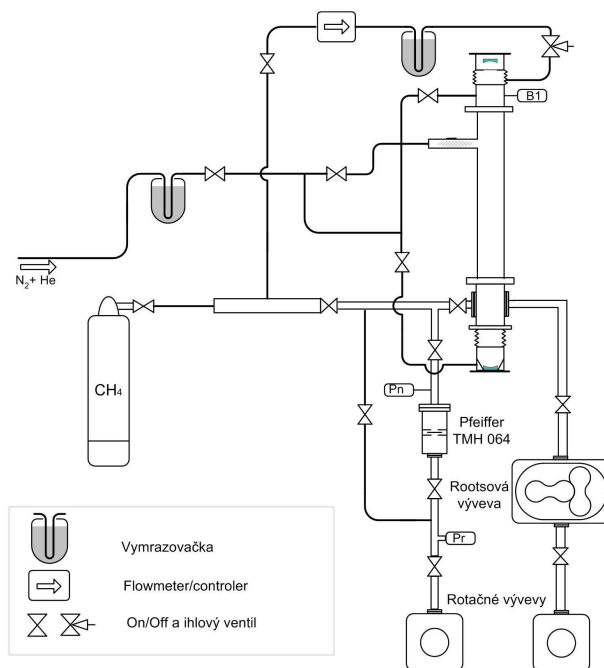
Snahou pri návrhu vákuového systému a konštrukcie tretej výbojky bolo čo najviac sa priblížiť podmienkam *flowing afterglow* za ktorých bude študovaná tvorba HCN/HNC prebiehať v aparature FALP. Schéma tretej výbojky a jej napúšťacieho vákua je na obrázku 6.9. Napúšťanie dusíka bolo presunuté z časti zdieľanej z aparaturou FALP. Každý plyn má separálny vstupný port, ale zostáva možnosť púšťať niektoré plyny spolu.

Hélium prúdi ramenom výbojky na ktorom je umiestnení rezonátor. Najbližším portom je vpúšťaný dusík a portom na opačnej strane výbojky je vpúšťaný metán.

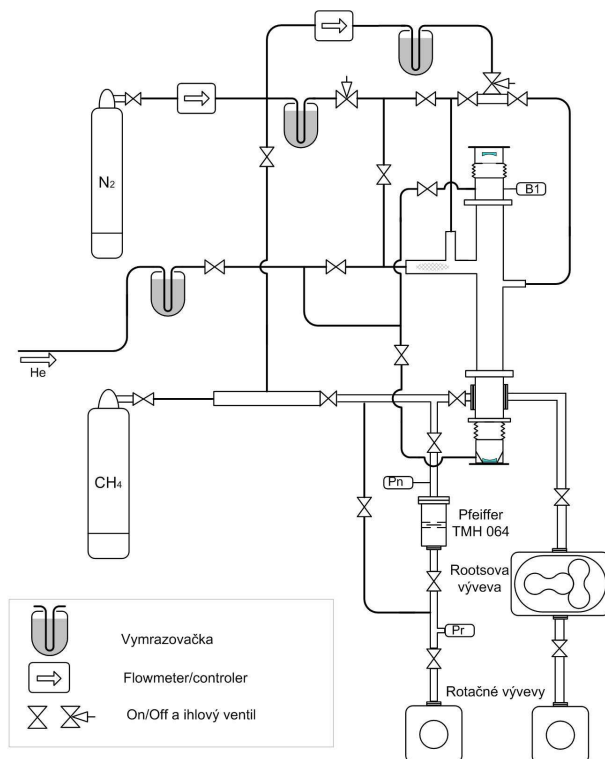
Obrázok 6.8: Vákuová schéma napúšťania pre prvú výbojovú trubicu



Obrázok.6.9: Vákuová schéma napúšťania plynov pre druhú výbojovú trubicu



Obrázok 6.10: Schéma tretej výbojky spolu s napúšťacím vákuovým systémom



6.3 Spracovanie Meraní

Výstupom meraní CRDS spektrometru sú datové súbory vo formáte *qdat*. Pred vlastným spracovaním údajov z meraní je potrebné tieto binárne súbory previesť do textovej podoby. K tomu slúži program *ReadRaw*, ktorý vyvinul Mgr. Peter Hlavenka. Popis formátu *qdat* spolu s užívateľskou príručkou programu *Readraw* je uvedený v [33]. Vlastné spracovanie údajov prebieha v prostredí programu *Origin 7.5*. Tento program umožňuje vytvárať v integrovanom vývojom prostredí programy na manipuláciu importovaných dát. K tvorbe týchto interných programov je používaný jazyk *Origin C*, veľmi podobný *C/C++*.

Počas teoretických príprav projektu disociatívnej rekombinácie $HCNH^+$ boli na aparátúre MDC merané ďalšie dva projekty. Oba využívali ako diagnostickú metódu cw-CRDS popísanú teoreticky v kapitole 4. Počas týchto meraní bol upravený a zdokonalený software na spracovanie výsledkov v prostredí aplikácie *Origin*. Uvedieme krátky popis oboch projektov spolu s ukázkami výsledkov spracovaných týmto upraveným softvérom a jednoduchým popisom výpočtu jednotlivých údajov.

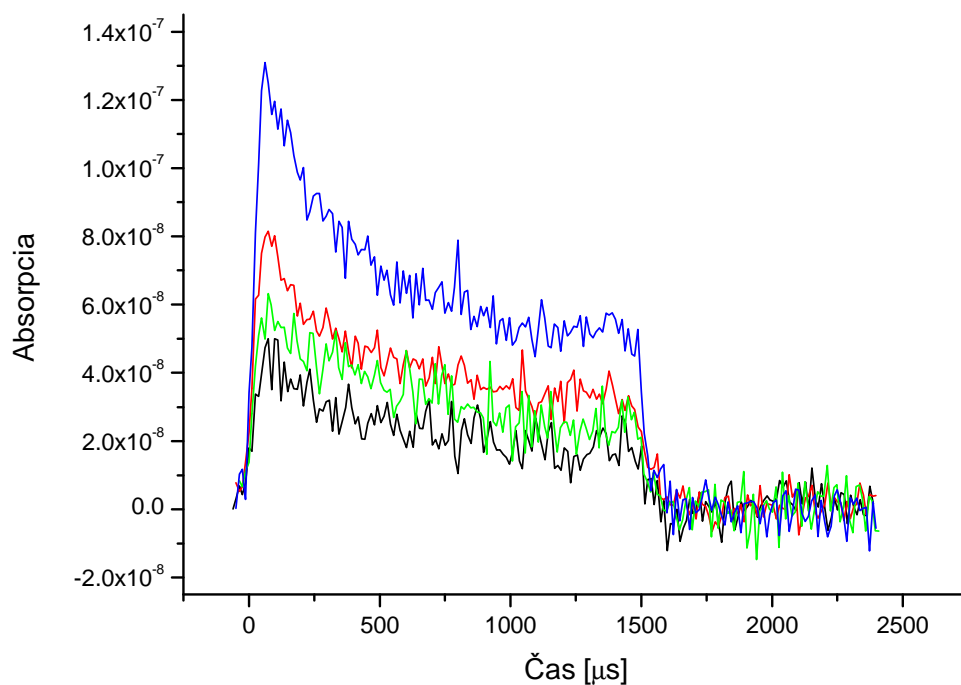
6.3.1 Merania H_2D^+

Ión H_3^+ a jeho deuterované izotopy (D_2H , H_2D) hrajú dôležitú úlohu v medzihviezdnej chémii, planetárnych atmosférach a v laboratórnej plazme. Je to najjednoduchší trojatómový ión preto je často cieľom ako experimentálnych tak aj teoretických štúdií [42,43,44,45]. Aj napriek faktu že výskyt deutéria vo vesmíre je približne o päť rádov nižší ako výskyt vodíka, sú informácie o deuterovaných molekulách dôležité pre astrofyziku. To je spôsobené hlavne exotermicitou reakcií pri ktorých dochádza k výmene vodíka za deutérium. Preto je značne preferovanejšie zakomponovanie deutéria do molekúl namiesto vodíka [46].

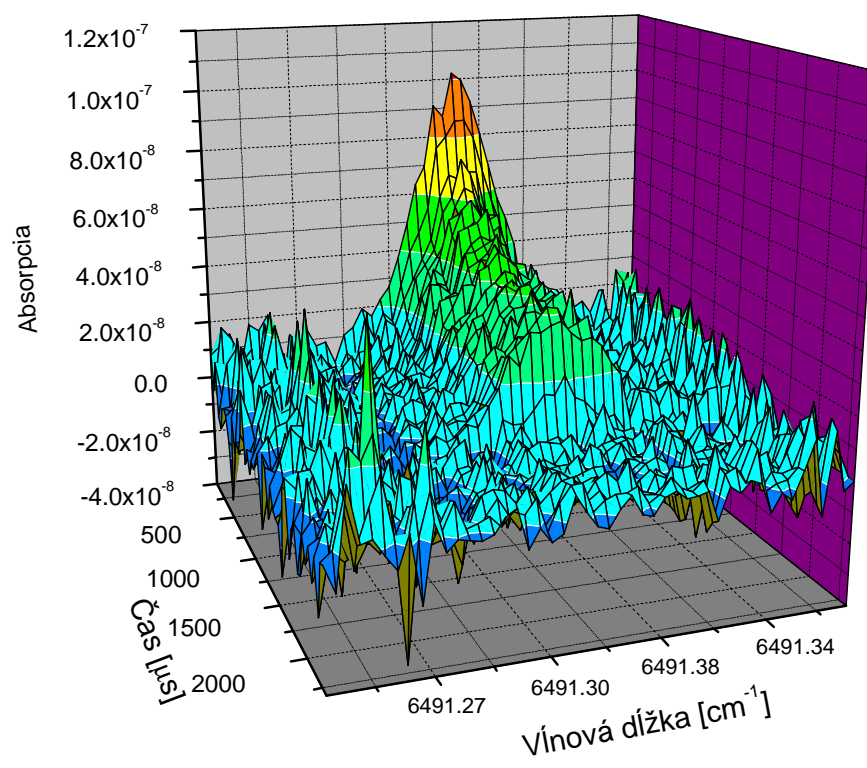
Ióny H_2D^+ boli vytvárané v pulzovanom mikrovlnom výboji v zmesi $\text{He}/\text{Ar}/\text{H}_2/\text{D}_2$. Detaily kinetiky formovania H_2D^+ je možné nájsť v [40,47]. Merania boli vykonané v konfigurácii podobnej ako pri meraniach HCN s prvou výbojovou trubicou popísanou v kapitole 6.2. Presná schéma napúšťacieho vákuového systému pre H_2 , He a Ar je uvedená v [33]. Deutérium bolo do výbojovej trubice vpúšťané portom, ktorý sme neskôr použili na vpúšťanie metánu do výbojovej trubice. Plazma bola vytváraná mikrovlnými pulzmi s dĺžkou 1.5 - 4 ms a opakovacou frekvenciou 100 Hz. Výška plazmového stĺpca bola 5 cm, výkon mikrovln sa pohyboval v rozmedzí 60-120 W. Taktiež sme využili možnosť dvojitého plášťa výbojky a chladili ju tekutým dusíkom.

Spolu s priebehmi poklesov jednotlivých RD udalosti je zaznamenávaný aj čas v ktorom k danej RD udalosti došlo [33]. Tento čas je synchronizovaný s pulzmi mikrovlnného generátora. Keďže výskyt RD udalosti je náhodný v čase tak po určitom počte mikrovlnných pulzov je možné rovnomerne pokryť časovú os trvania jedného pulzu údajmi o RD poklesoch. Z dostatočným počtom nameraných RD poklesov pre jednu vlnovú dĺžku je možné vytvoriť časovú závislosť absorpcie na danej vlnovej dĺžke. Na obrázku 6.11 sú vynesené časové vývoje absorpcie v strede troch absorpčných čiar H_2D^+ a jednej čiary D_2H^+ . Pre jeden časový vývoj na tomto obrázku bolo nameraných cca. 60 000 RD poklesov. Pri spracovávaní bola časová os rozdelená na 200 intervalov. Pre každý s týchto intervalov boli odstránené odľahlé hodnoty a spočítaná stredná hodnota. Tá bola potom prevedená na hodnotu absorpcie pomocou vzťahu 4.8. Ako hodnotu pozadia sme zobrali priemernú hodnotu z intervalov ležiacich v oblasti mimo aktívny výboj. Dostatočne veľký počet RD udalosti je potrebný k potlačeniu šumu ktorým sú hodnoty charakteristických časov RD poklesov zaťažené. Chyba spôsobená týmto šumom klesá ako druhá odmocnina s počtom nameraných RD poklesov. Pri dostatočnom počte zaznamenaných RD poklesov pre viac susedných vlnových dĺžok je možné vypracovať časový vývoj celého profilu absorpčnej čiary, vid'. obr. 6.12. Tieto merania boli vykonané v podmienkach pri ktorých je možné zanedbať zrážkové rozšírenie oproti Doplerovmu a k aproximácii čiar použiť Gaussovú funkciu. Za týchto predpokladov bolo možné vypočítať časový vývoj teploty danej častice pomocou vzťahu 3.23. Príklad časového vývoja teploty pre tri absorpčné čiary je na obrázku 6.13. Získaná priemerná teplota pre spektrálne čiary H_2D^+ je (260 ± 50) K. Údaje získane pri týchto meraniach boli publikované v [18,19]

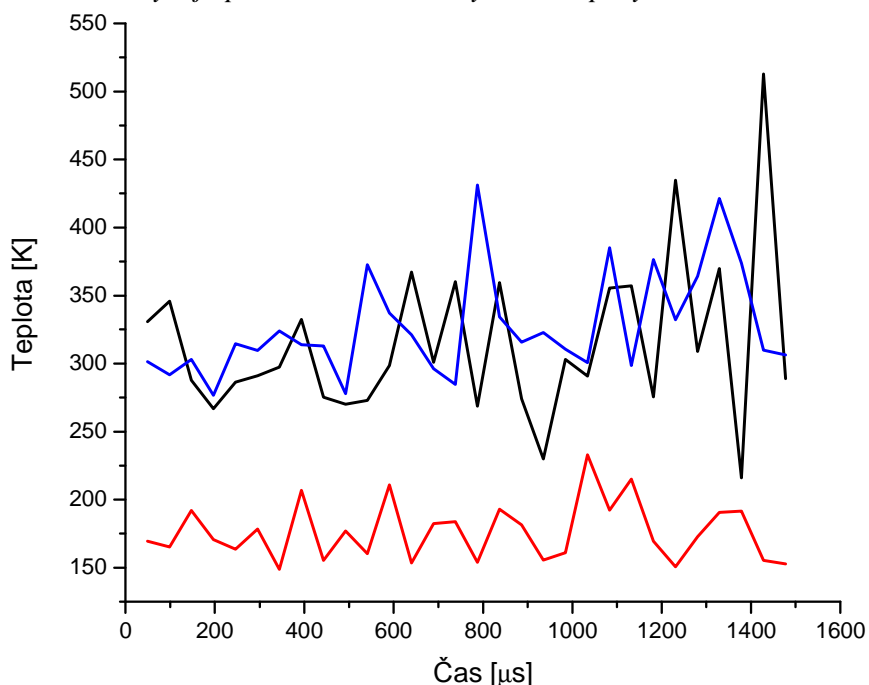
Obrázok 6.11: Príklad časového vývoja absorpcie v maxime troch rôznych absorpčných čiar H_2D^+ a jednej D_2H^+ čiary (čierna)



Obrázok 6.12: 3D pohľad na časový vývoj vybranej absorpčnej čiary H_2D^+



Obrázok 6.13: Vývoj teploty H_2D^+ počas výboja získanej s časového vývoja pološírok troch rôznych absorpčných čiar



6.3.2 Merania H_3O^+

H_3O^+ je jedným z kľúčových iónov plynného aj pevného skupenstva. Mimo jeho dôležitosť v chémii a astrofyzike, H_3O^+ taktiež slúži ako dôležitý modelový systém pre kontrolu teoretických predpovedí. Jeho elektronická štruktúra je podobná ako u NH_3 . Obe molekuly majú rovnakú štruktúru plytkej pyramídy.

Formovanie iónu H_3O^+ prebiehalo v mikrovlnom výboji v zmesi hélia a vody. Toky plynov boli: He 400 sccm a H_2O 0,5 sccm. Vodné pary vznikali vyparovaním z voľnej vodnej hladiny v malej nádobke, pri izbovej teplote. Bola použitá dvakrát destilovaná a deionizovaná voda. Voda bola najprv zmrazená a vzduch s nádobky bol odčerpaný. Plazma bola vytvárané mikrovlnými pulzmi s dĺžkou 4 ms a opakovacou frekvenciou 100 Hz. Výška plazmového stĺpca bola 5 cm, výkon mikrovln sa pohyboval v rozmedzí 60-120 W.

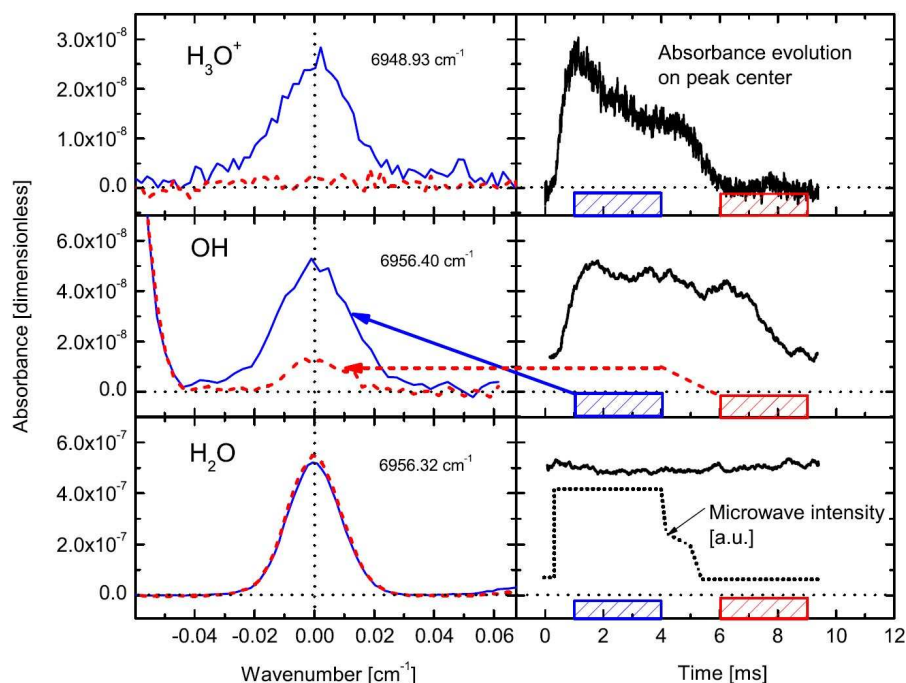
Experimentálne usporiadanie pri týchto meraniach bolo rovnaké ako pre merania HCN s použitím prvej výbojky. Vstupný port metánu bol použitý na privedenie par vody do výbojovej trubice.

Ak nás nezaujíma presný časový vývoj koncentrácie počas výboja a dohasínania plazmy, alebo nemáme zaznamenaný dostatočný počet RD udalostí je možné vyššie uvedenú schému časovo rozlíšeného merania mierne zjednodušiť. Časovú os nerozdelíme na rovnako dlhé časové úseky, ale vyberieme si dve časové intervaly. Jeden odpovedajúci aktívnemu výboju a jeden pre oblasť mimo výboj. Interval mimo výboj musí byť vybraný tak aby koncentrácie iónov v tom čase už boli zanedbateľné. Hodnotu absorpcie získanú z

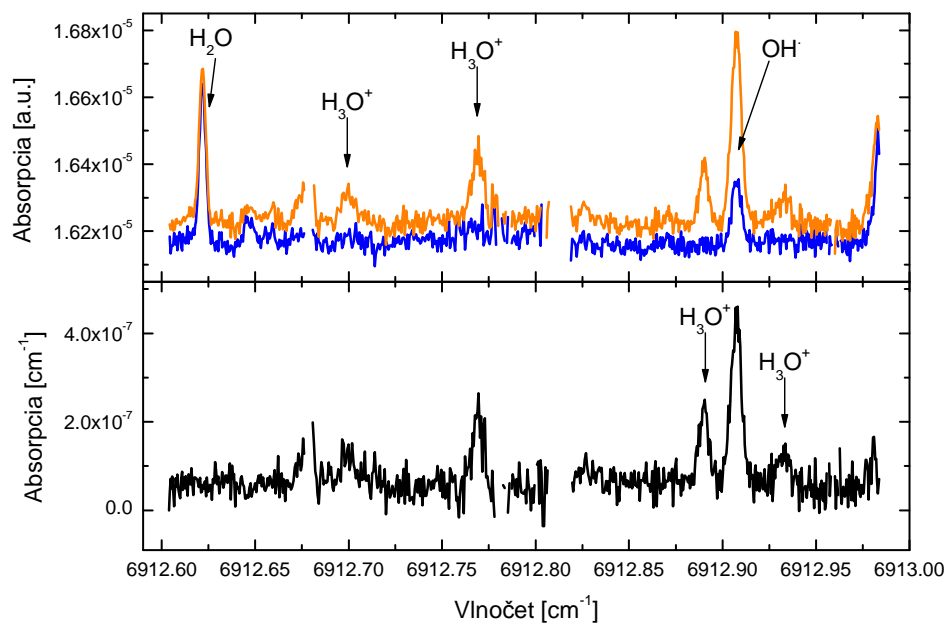
RD udalosti v druhom časovom intervale berieme ako hodnotu pozadia. Tú potom môžeme odčítať od hodnoty získanej s prvého intervalu. Týmto postupom sme schopný jednoducho odčítať od spektra v aktívnom výboji hodnotu pozadia a taktiež absorpciu spôsobenú neutrálnymi časticami vid' obr. 6.14. Výhodou tohto postupu pri určovaní pozadia je, že údaje o pozadí získavame hneď pri meraní synchronne z údajmi o výboji. Preto túto metódu nazývame *synchronna detekcia*. Ako vidieť na obrázku 6.14, sme schopný rozlíšiť v skúmanom spektre neutrálne častice, rýchlo zanikajúce ióny a dlho žijúce radikáli. Túto metódu spracovania sme taktiež použili pri nameraných spektrách HCN vid' kapitola výsledky.

Údaje získané pri týchto meraniach ešte neboli do uzatvorenia tejto práce úplne spracované. Predbežné výsledky boli publikované v [20]. Príklad získaného absorpčného spektra je na obrázku 6.15.

Obrázok 6.14: Príklad absorpčných čiar troch rôznych častíc. V pravej časti sú vynesené časové vývoje absorpcie v strede čiar. Modrou sú vyznačené oblasti brané ako výboj a červenou brané ako pozadie.



Obrázok 6.15: Príklad nameraného spektra H_3O^+ . Z nameraných údajov je možné vcelku jednoducho určiť druh častice ktorej dané absorpčné čiary patria



7 Výsledky meraní

Pred samotným štúdiom disociatívnej rekombinácie iónov HCNH^+ technikou *flowing afterglow*, bolo potrebné zistiť, prípadne overiť polohy spektrálnych čiar a vybrať najvhodnejšie čiary na meranie koncentrácie jednotlivých produktov. K identifikácii čiar HCN bola použitá referenčná absorpčná cela. Poloha silnejších absorpčných čiar HCN v pracovnej oblasti našich laserov už bola experimentálne určená v minulosti. V minulosti experimentálne zistené polohy čiar sa výrazne líšia od polôh predpovedaných ab initio výpočtom [38], vid' tab. 7.1. Kompletne informácie o hladinách medzi ktorými podľa výpočtov dochádza k týmto prechodom sú v tabuľke 5.8. Polohy absorpčných čiar získané naším meraním na absorpčnej cele sú v tabuľke 7.2. Polohy čiar sme určili s presnosťou $\sim 0.04 \text{ cm}^{-1}$. Priradenie k jednotlivým kvantovým prechodom je veľmi náročné a nebolo zatiaľ uskutočnené.

V absorpčnej cele sa nachádza HCN v termodynamickej rovnováhe pri teplote $\sim 300 \text{ K}$. Rovnovážne zastúpenie HNC v absorpčnej cele pri tejto teplote je zanedbateľné (vid' kapitola 5.2.2), preto nebolo možné použiť absorpčnú celu k získaniu polôh absorpčných čiar HNC. Spektrum výboja v zmesi hélia, dusíka a metánu je značne komplikované (vid' obr. 7.1) a identifikácia spektrálnych čiar HNC by bola v takomto spektre takmer nemožná. Našou snahou bolo pripraviť také podmienky pri ktorých by HNC a HCN vznikali ako hlavné produkty a bolo možné ich spoľahlivo detekovať. Meranie je veľmi technicky a časovo náročné a naďalej pokračuje. Do uzatvorenia tejto práce neboli ešte pozície spektrálnych čiar HNC experimentálne overené.

Experimentálne postupy a kalibrácia Fabry-Perotovho interferometra a wavemetra bola vykonaná pri meraniach predchádzajúcich projektov vid' odstavce 6.3.1 a 6.3.2.

Tabuľka 7.1: Zoznam ab initio a experimentálnych polôh spektrálnych čiar HCN získaných z [38].

Ab initio poloha [cm^{-1}]	Experiment [cm^{-1}]	Rozdiel [cm^{-1}]
6530.38	6536.46	6.08
6533.05	6539.12	6.07
6535.67	6541.73	6.06
6538.25	6544.30	6.05
6540.79	6546.83	6.04

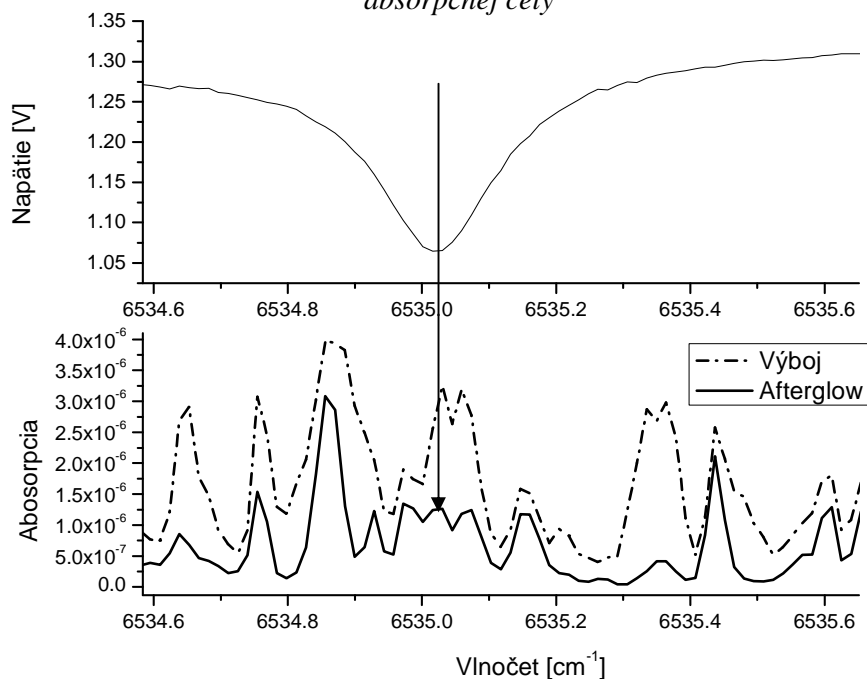
7.1 Prvá výbojka

Merania sme začali za použitia kontinuálneho výboja. A neskôr prešli na pulzovaný aby sme mohli využiť synchrónnu detekciu. Použité boli mikrovlné pulzy dĺžky 3 ms s opakovacou frekvenciou 125 Hz. Merania boli vykonané pre hodnoty toku plynov: hélium 350 - 400 sccm, dusík 6 - 10 sccm, metán 0,5 - 2 sccm. Hodnoty tlakov vo výbojovej trubici sa pohybovali v rozmedzí 600 - 1000 Pa (4,5 - 7,5 torr). Všetky plyny sa nachádzali spolu vo výboji. V absorpčnej cele sa nám podarilo identifikovať 4 absorpčné čiary HCN, zoznam nameraných vlnových dĺžok je tabuľke 7.2. Ďalej sa budeme na jednotlivé spektrálne čiary odvolávať poradovým číslom s tejto tabuľky. Záznamy z detektora absorpčnej cely pre všetky nájdené absorpčné čiary sú na obrázku 7.5. Absorpčné spektrá pre oblasti kde sme v absorpčnej cele našli čiary HCN sú na obrázkoch 7.1 - 7.4. Zobrazené sú absorpčné spektrá pre aktívny výboj a dohasínajúcu plazmu získane pri pulzovanom výboji. Ako je vidieť z obrázkov jednotlivé absorpčné spektrá sú aj pre afterglow značne komplikované. Ku každej absorpčnej čiare nájdenej v absorpčnej cele existuje v nameraných spektrách odpovedajúca čiara. Všetky odpovedajúce čiary okrem štvrtej majú po naftovaní podobné parametre. Preto je možné predpokladať, že sú to čiary HCN. Blízko miesta kde by sa mala nachádzať štvrtá absorpčná čiara sa vyskytuje neidentifikovaná silná absorpčná čiara neutrálneho produktu výboja. Pri vypnutom výboji sme žiadnu absorpčnú čiaru v tejto oblasti nezaznamenali. Podľa naftovaných parametrov čiar HCN v afterglow bola kinetické teplota HCN podľa vzťahu 3.23 rovná 330+40K a koncentrácie sa pohybovali v rozmedzí 10^{11} až 10^{12} cm⁻³. Výboj v zmesi všetkých troch plynov deponoval na steny výbojky vrstvu materiálu, ktorej kúsky sa vplyvom prúdu odliepali zo stien a padali na spodné zrkadlo rezonátoru, čím znemožňovali meranie.

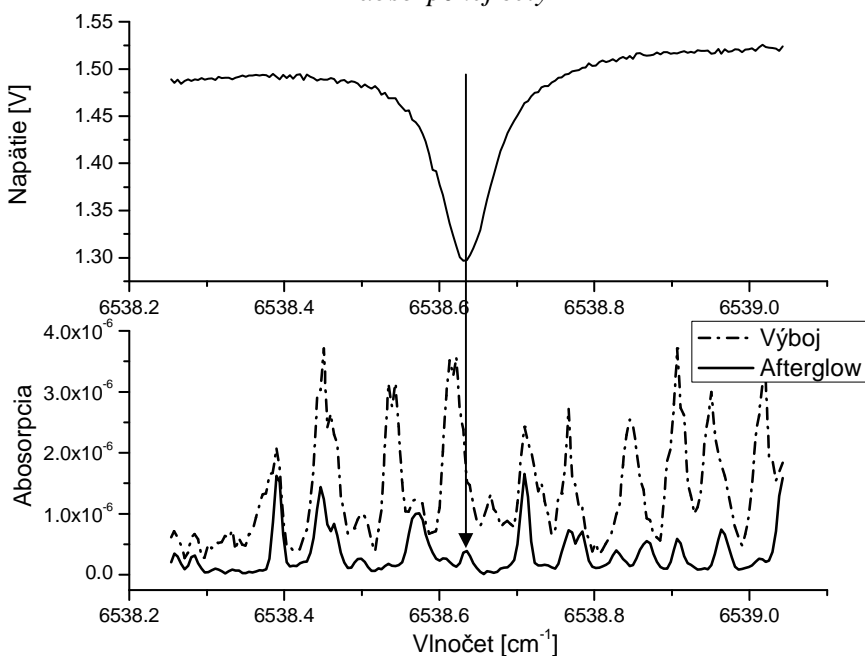
Tabuľka 7.2: Zoznam polôh spektrálnych čiar HCN získaných pri našich meraniach

Poradové číslo	Vlnočet [cm ⁻¹]
1	6534.95
2	6538.66
3	6540.57
4	6542.41

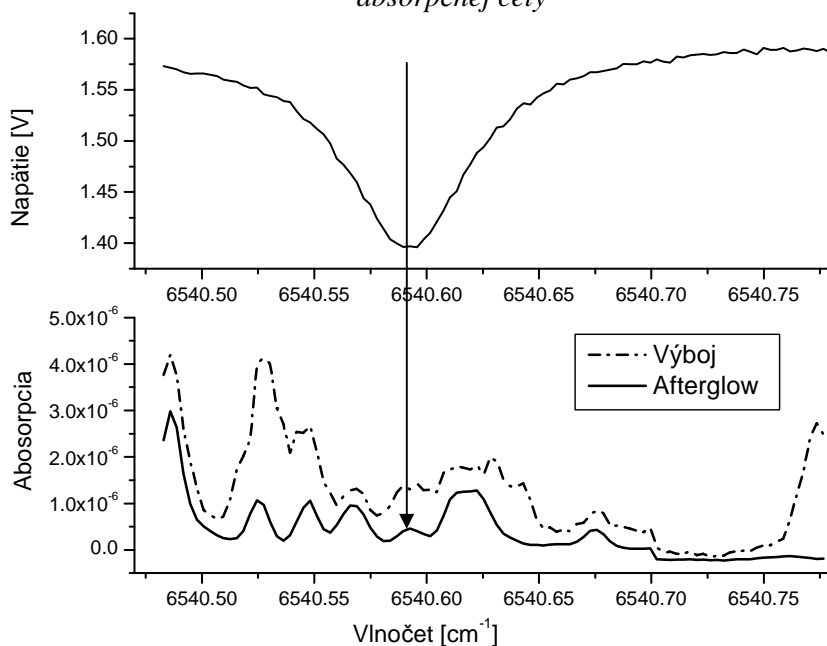
Obrázok 7.1: Namerané spektrum v oblasti prvej abs. čiary HCN nájdenej pomocou absorpčnej cely. Hodnoty toku plynov: He 360 sccm, N₂ 2 sccm, CH₄ 2 sccm. Tlak vo výbojovej trubici ~ 930 Pa (~7 torr), Horný panel obsahuje priebeh napätia na detektore absorpčnej cely



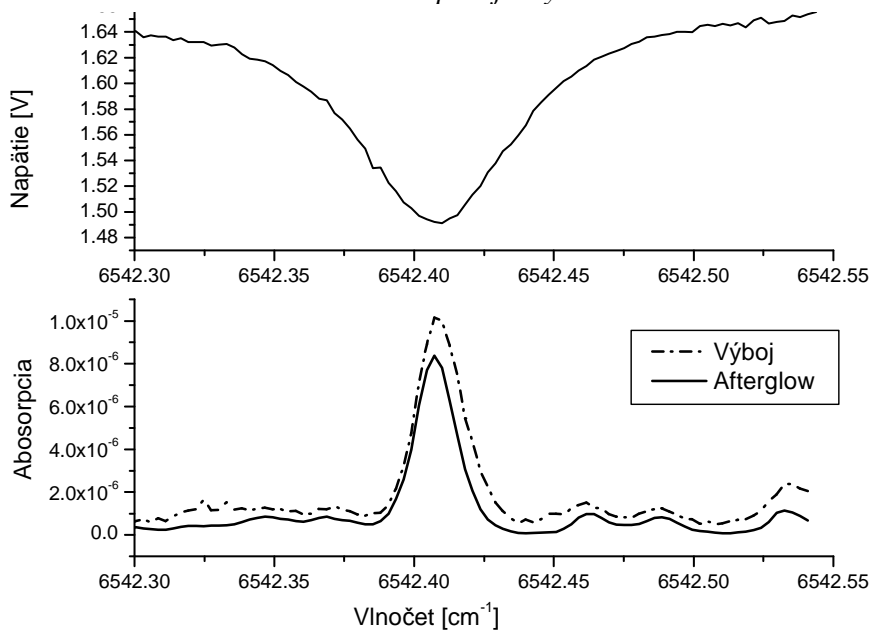
Obrázok 7.2: Namerané spektrum v oblasti druhej abs. čiary HCN nájdenej pomocou absorpčnej cely. Hodnoty toku plynov: He 360 sccm, N₂ 2 sccm, CH₄ 1 sccm. Tlak vo výbojovej trubici ~800 Pa (~6 torr). Horný panel obsahuje priebeh napätia na detektore absorpčnej cely



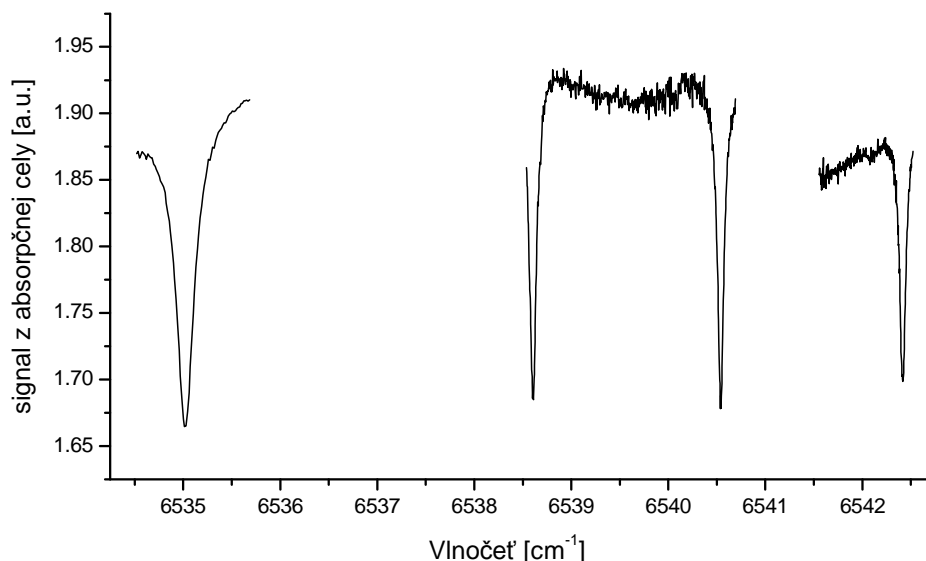
Obrázok 7.3: Namerané spektrum v oblasti tretej abs. čiary HCN nájdenej pomocou absorpčnej cely. Hodnoty toku plynov: He 360 sccm, N₂ 2 sccm, CH₄ 2 sccm. Tlak vo výbojovej trubici ~830 Pa (~6,2 torr). Horný panel obsahuje priebeh napätia na detektore absorpčnej cely



Obrázok 7.4: Namerané spektrum v oblasti tretej abs. čiary HCN nájdenej pomocou absorpčnej cely. Hodnoty toku plynov: He 360 sccm, N₂ 2 sccm, CH₄ 2 sccm. Tlak vo výbojovej trubici ~830 Pa (~6,2 torr). Horný panel obsahuje priebeh napätia na detektore absorpčnej cely



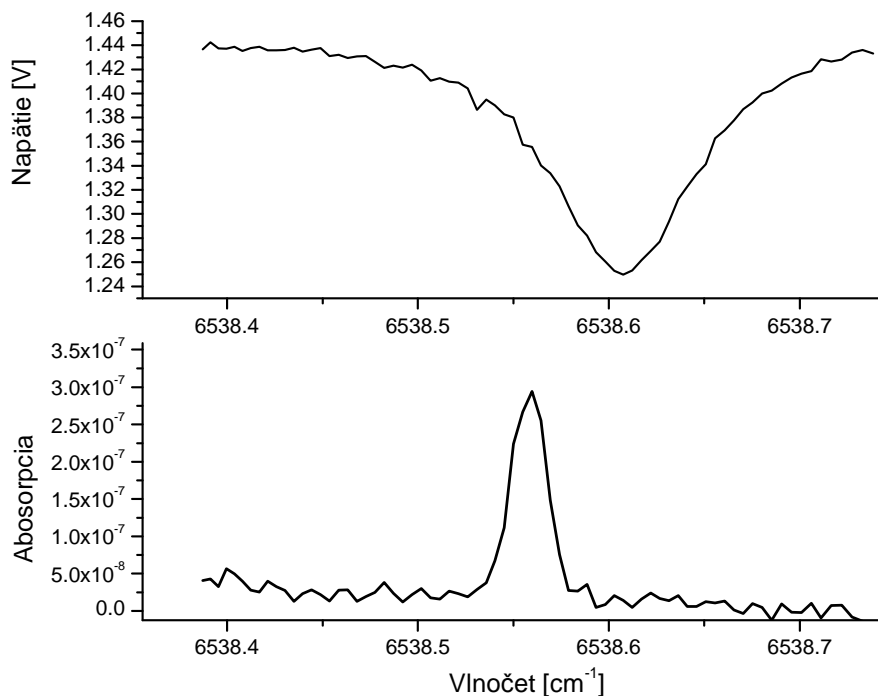
Obrázok 7.5: Spektrum HCN namerané pomocou absorpčnej cely. Obrázok vznikol zloženým záznamom s troch meraní.



7.2 Druha výbojka

Po zistení značného zašpinenia prvej výbojovej trubice usadeninami vznikajúcimi vo výboji sme trubicu vymenili. Bol použitý mikrovlnný rezonátor, ktorý sa používa na aparátúre FALP z vnútorným priemerom 1,5 cm. Rezonátor bol pri druhej výbojovej trubici umiestnený mimo optickú os. V tejto konfigurácii by mali byť viditeľné len neutrálne častice, preto bol použitý kontinuálny výboj. Hélium spolu s dusíkom sú do výbojovej trubice privádzané cez bočné rameno na ktorom je umiestnený mikrovlnný rezonátor. Metán je privádzaný vstupným portom blízko horného zrkadla. Časť prúdu hélia (~200 sccm) bola vpúšťaná portmi pri zrkadlách rezonátora. Vo výboji v He a N₂ vzniká mimo iné aj ión N⁺, ktorý prúdi do výbojovej trubice, kde je taktiež privádzaný metán. Sú teda splnené základné podmienky pri ktorých by mal vznikať ión HCNH⁺. Pri jeho disociatívnej rekombinácii vzniká HCN a HNC. Cieľom merní bolo nájsť také podmienky, pri ktorých by boli čiary HCN v tejto konfigurácii ľahko detekovateľné a pritom nedochádzalo k vzniku veľkého množstva iných látok, ktoré komplikovali identifikáciu v predchádzajúcom prípade. Za predpokladu, že HCN a HNC vznikajú pri disociatívnej rekombinácii približne v rovnakom pomere, by nemalo byť problém pri optimalizovaných podmienkach nájsť absorpčné čiary HNC. Zmenou konfigurácie sme dosiahli výrazného zjednodušenia pozorovaných spektier (vid' obr. 7.6), ale koncentrácia produkovaného HCN bola príliš nízka na detekciu pri všetkých vyskúšaných podmienkach. Merania boli vykonané pre hodnoty toku plynov: hélium 900 - 2200 sccm, dusík 2 - 10 sccm, metánu 2 - 4 sccm. Hodnoty tlakov vo výbojovej trubici sa pohybovali v rozmedzí 300 - 3000 Pa (2,2 - 22,5 torr).

Obrázok 7.6: Namerané spektrum v oblasti druhej čiary nájdenej pomocou abs. cely v druhej výbojke. Hodnoty toku plynov: He 800 sccm, N₂ 2 sccm, CH₄ 2 sccm. Tlak vo výbojovej trubici ~2600 Pa(19,5 torr) Horný panel obsahuje priebeh napätia na detektore absorpčnej cely. HCN nebolo spozorované vo výbojovej trubici pri tomto meraní.



7.3 Tretia výbojka

Pri návrhu tretej výbojovej trubice sme sa snažili napodobniť prúdovú trubicu (flow tube) aparatury FALP. Rezonátor zostal mimo optickú os a každý plyn mal svoj vlastný vstupný port. Bola však ponechaná možnosť vpúšťať niektoré plyny spolu (viď schéma vákuového systému obr. 6.10) Bol opäť použitý pulzovaný mikrovlnný výboj. Pri druhej výbojovej trubici sme sa použitím kontinuálneho výboja vzdali možnosti použiť synchronnú detekciu a tým výrazne znížili citlivosť. V tomto prípade sme používali mikrovlnné pulzy dlhé 1,1 sekundy s pauzou 0,6 sekundy. Tím sme dosiahli ľahkej rozlíšiteľnosti absorpčných čiar neutrálnych častíc vznikajúcich vo výboji, alebo následnými reakciami, od absorpčných čiar reaktantov (prípadne nečistôt). Toky hélia pri týchto meraniach sa pohybovali v rozmedzí 3800 - 4200 sccm. Snažili sme sa dosiahnuť čo najnižší tlak ale pri 4000 sccm je limitný tlak aparatury MDC približne 330 Pa. Použité toky dusíka boli 2 - 10 sccm a toky metánu 1 - 2 sccm. Zmeny podmienok boli optimalizované na základe výsledkov z kinetického modelu (viď kapitola 5.1) Spracovanie výsledkov týchto meraní je veľmi náročné a do uzatvorenia tejto práce nebolo ukončené

8 Záver

V rámci prípravných prác projektu HCNH^+ bol vypracovaný kinetický model formovania iónov HCNH^+ a ich rekombinácie v dohasínajúcej plazme v aparátúre FALP. Vstupné parametre modelu boli optimalizované pre dosiahnutie čo najvyššej slpcovej hustoty HCN/HNC vznikajúceho disociatívnou rekombináciou HCNH^+ . Z výstupu kinetického modelu pri optimálnych podmienkach bola určená stĺpcová hustota HCN/HNC $5,33 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Táto hodnota bola použitá pre odhady intenzít absorpčných čiar.

Pre potreby odhadov intenzít absorpčných čiar HCN/HNC bol vyvinutý program na výpočet integrálnych absorpčných koeficientov z ab initio údajov o energetických hladinách a spektrálnych prechodoch HCN a HNC . Odhady intenzít absorpčných čiar HCN/HNC boli vykonané pre podmienky kde HCN a HNC vznikajú ako samostatné produkty, napr. pri disociatívnej rekombinácie HCNH^+ , a nedochádza k vzájomnej izomerizácii. Taktiež bol vypočítaný odhad tepelnej závislosti (do 1000 K) absorpčných koeficientov HNC , ktoré vzniká izomerizáciou z HCN pri vysokých teplotách.

V rámci príprav na meranie spektier molekúl HCN a HNC v blízkej IČ oblasti sa autor zúčastnil na meraní a spracovávaní dát dvoch ďalších projektov - štúdia spektier iónov H_2D^+ , a H_3O^+ v plazme. Podmienky týchto experimentov boli zrovnateľné s podmienkami pri štúdiu spektier molekúl HCN a HNC . Spektra boli študované na aparátúre MDC za pomoci CRDS spektrometra. Pred spracovaním výsledkov týchto projektov bol prepracovaný a rozšírený softvér na spracovanie výsledkov meraní CRDS spektrometra. Pridané boli hlavne ďalšie možnosti spracovania časových vývojev absorpcie. Citlivosť merania bola výrazne zvýšená použitím synchrónnej detekcie.

V rámci prevádzaného výskumu boli vykonané merania absorpčných čiar HCN na aparátúre MDC za pomoci CRDS spektrometra. Boli zistené polohy štyroch absorpčných čiar HCN pomocou absorpčnej cely obsahujúcej 100 torr HCN . Štúdium ukázalo na rozdiely nameraných hodnôt vlnových dĺžok absorpčných čiar oproti teoretickým výpočtom. Tento rozdiel vyžaduje zvýšenú pozornosť pri interpretácii získaných spektier a znamená zvýšenie časovej náročnosti experimentov.

Merania v pulznom mikrovlnom výboji v zmesi He , CH_4 a N_2 vykazovali značne komplikované spektra. Zdanlivo zložitý spôsob formovania HCNH^+ bol zvolený preto, aby sa vylúčilo použitie HCN , ktorého prítomnosť by mala vplyv na meranie pomeru koncentrácií molekúl HCN/HNC vytváraných pri rekombinácii HCNH^+ . V týchto meraniach sa zatiaľ nepodarilo identifikovať všetky absorpčné čiary HCN , ktoré boli namerané v absorpčnej cele. Pri tomto experimentálnom usporiadaní vznikalo vo výboji v dôsledku plazmochemických reakcií značné množstvo produktov, ktoré ovplyvňovali merané spektrum a vytvárali vrstvy na stenách výbojky. Tie boli prúdom plynu občas odtrhnuté od stien výbojovej trubice a padali na zrkadlo optického rezonátora. Preto bola navrhnutá druhá výbojová trubica v ktorej bol mikrovlnný rezonátor umiestnený mimo optickú os spektrometra. Týmto bolo možné sledovať iba neutrálne a dlho žijúce produkty vznikajúce vo výboji. Vo výboji sa pri tejto konfigurácii nachádzali len hélium a dusík

Metán bol pridávaný až do afterglow. V druhej výbojovej trubici sa nám nepodarilo spozorovať absorpčné čiary HCN. Preto bola navrhnutá a postavená tretia varianta experimentu. V tejto konfigurácii má každý reaktant vlastný vstupný port. Naša snaha bola napodobniť podmienky vzniku HCN/HNC v prúdovej trubici aparatury FALP. Do uzatvorenia tejto práce však ešte neboli výsledky týchto meraní spracované.

Literatúra

- [1] Ziurys L. M., Turner B. E.: HCNH^+ : *A new interstellar molecular ion*, The Astrophysical journal, **302**, L31-L36, 1986
- [2] Ziurys L. M., Apponi A. J., Yoder J. T.: *Detection of the quadrupole hyperfine structure in HCNH^+* , The Astrophysical journal, **397**, L123-126, 1992
- [3] Fox, J. L., Yelle, R. V. : *Hydrocarbon ions in the ionosphere of Titan*, Geophys. Res. Lett., **24**, 2179, 1997
- [4] Keller C. N., V. G. Anicich, T. E. Cravens: *Model of Titan's ionosphere with detailed hydrocarbon chemistry*, Planet. Space Sci., **46**, 1157, 1998.a
- [5] Pearson K. P., Schaefer H. F.: *Some properties of H_2CN^+ : a potentially important interstellar species*, The Astrophysical journal **192** 33-36 ,1974
- [6] Barber R. J., Harris G. J., Tennyson J.: *Temperature dependent partition function and equilibrium constant for HCN and HNC*, Jour. of Chem. Phys., **117**, 11239, 2002
- [7] Hirota T., Yamamoto S., Mikami H., Ohishi M., *Abundances of HCN and HNC in Dark Cloud Cores*, ApJ, **503**, 717, 1998
- [8] Irvine W. M., Bergin D. A., Dickens J. E., Jewitt D., Lowell A. J., Matthews H. E., Schloerb F. P., Senay M.: *Chemical processing in the coma as the source of cometary HNC*, Nature, **393**, 547, 1998
- [9] Irvine W. M., Dickens J. E., Lowell A. J., Schloerb F. P., Senay M., Bergin D. A., Jewitt D., Matthews H. E.: *The HNC/HCN Ratio in Comets*, Earth Moon Planets, **78**, 29, 1999
- [10] Rodgers S.D., Charnley S.B., *HNC and HCN in Comets*, ApJ Letters, **501**, 227, 1998
- [11] Shiba Y., Hirano T., Nagashima U., Ishi K., *Potential energy surfaces and branching ratio of the dissociative recombination reaction $\text{HCNH}^+ + e^-$: An ab initio molecular orbit study*, Jour. of Chem. Phys., **108**, 698, 1998
- [12] Tachikawa H., Iyama T., Fukuzumi T.: *Decomposition dynamics of interstellar HCNH: Ab initio MO and RRKM studies*, Astronomy and Astrophysics. **397**, 1-6, 2003

- [13] Taketsugu T., Tajima A., Ishii K., Hiranoas T.: *Ab Initio Direct Trajectory Simulation with Nonadiabatic Transitions of the Dissociative Recombination Reaction $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{HNC/HCN} + \text{H}$* , The Astrophysical Journal, **608**, 323-329, 2004
- [14] Semaniak, J., B.F. Minaev, A. M. Derkach, F. Hellberg, A. Neau, S. Rosen, R. Thomas, M. Larsson, H. Danerød, A. Paal and M. af Ugglas: *Dissociative recombination of HCNH^+ : absolute cross section and branching ratios*, ApJ Supplement Series, 275,135, 2001.
- [15] Harris J.G., Polyansky O.L., Tennyson J.: *Ab initio rotation - vibration spectra of HCN and HNC*, Spectrochimica Acta, Part A, 673,58, 2002
- [16] Novotný O.: Diplomová práce, KEVF MFF UK, Praha 2002
- [17] J. Glosík, I. Korolov, O. Novotny, R. Plašil, P. Hlavenka, J. Varju, T. Kotrik,: *Recombination in helium/hydrogen afterglow plasmas*. ESCAMPIG XVIII, (European Conference on the Atomic and molecular Physics of Ionised Gases), ISBN 2-914771-38-X, Published by EPS, Volume 30G Lecce, July 12-16, 2006, pp 119-120
- [18] P. Hlavenka, I. Korolov, R. Plašil, J. Varju, T. Kotrik, J. Glosík,: *Near infrared second overtone cw-cavity ringdown spectroscopy of H_2D^+ ions*, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), Suppl. B, B749-B760
- [19] R. Plašil, P. Hlavenka, I. Korolov, J. Varju, T. Kotrik, J. Glosík,: *High resolution NIR spectroscopy of H_3^+ , H_2D^+ and D_2H^+ in pulsed hydrogen/deuterium plasma*, ESCAMPIG XVIII, (European Conference on the Atomic and molecular Physics of Ionised Gases), ISBN 2-914771-38-X, Published by EPS, Volume 30G Lecce, July 12-16, 2006, pp 121-122
- [20] P. Hlavenka, O. Votava, I. Korolov, R. Plašil, J. Varju, T. Kotrik, J. Glosík, *High sensitivity CRD spectroscopy of H_3O^+* , WDS'06 Proceedings of Contributed Papers: Part III - Physics, Prague, Matfyzpress 2006
- [21] Earl W.McDaniel, J.B.A. Mitchel, M. Eugene Rudd, *Atomic Collisions Heavy Particle Projectiles*, Wiley-Interscience, 1993
- [22] M.R. Flannery, from *Molecular Processes in Space*, Plenum publishing Corporation, 1990
- [23] Bates D. R., *Dissociative recombination of polyatomic ions*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 3267-3284, 1991
- [24] Van der Donk P., Yousif F.B., Mitchell J. B. A.: *Dissociative Recombination of H_2^+* , Physical Review Letters, **67**, 1, 1991

- [25] Geppert W. D., Thomas R. D., Ehlerding A., Hellberg F., Osterdahl F., Hamberg M., Semeniak J., Zhaunerchik V., Kaminska M., Källberg A., Paal A., Larsson M.: *Dissociative recombination branching ratios and their influence on interstellar clouds*, Journal of Physics: Conference Series **4**, 26-31, 2005
- [26] Teich M., Salen B. E. A.: *Základy fotoniky*, Matfyzpress, Praha 1991
- [27] O'Keefe, Deacon D. A. G.: *Cavity ringdown optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*, Rev. Sci. Instrum., **59**, 2544-2551 1988
- [28] Berden G., Peeters R., Meijer G.: *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications*, Int. Rev. in Phys. Chem. **19**, 565-607, 2000
- [29] Engeln R., Gert von Helden, Berden G., Meijer G.: *Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **262**, 105-109, 1996
- [30] Hamers E., Schram D., Engeln R.: *Fourier transform phase shift cavity ring down spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **365**, 237-242, 2002
- [31] Romanini D., Kachanov A., Stoeckel F.: *Cw cavity ringdown spectroscopy*, Chem. Phys Lett. **270**, 538 - 545, 1997
- [32] Morville J.: *Injection des cavités de haute finesse par laser a diode - Application a la CW-CRDS et a la détection de traces atmospheriques*, Grenoble 2001
- [33] Hlavenka P.: Diplomová práce, KEVF MFF UK, Praha 2003
- [34] Lehman K. K., Romanini D.: *The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy*, J. Chem. Phys. **105**, 10263-10277, 1996
- [35] Korolo I., Novotný O., Hlavenka P., Plašil R., Glosík J.: *Recombination of HCNH^+ . Calculation of kinetics of HCNH^+ formation in flowing afterglow*, WDS'05 Proceedings of Contributed Papers: Part III - Physics, Prague, Matfyzpress, 347-353 2005
- [36] Anicich, V.G.: *Evaluated Bimolecular Ion-Molecule Gas Phase Kinetics of Positive Ions for Use in Modeling Planetary Atmospheres, Cometary Comae, and Interstellar Clouds*, J. Phys. Chem. Ref. Data **22**, 1469, 1993
- [37] Ikezoe, Y., S. Matsuoka, Takebe M., Viggiano A.: *Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants*, The Mass Spectroscopy Society of Japan, Tokyo, 1987
- [38] Harris J.G., Tennyson J., Kaminsky B. M., Pavlenko Ya. V., Jones H. R. A.: *Improved HCN/HNC linelist, model atmospheres and synthetic spectra for WZ Cas*, Mon. Not. R. Astron. Soc. **367**, 400-406, 2006

- [39] Macko P., Plašil R., Kudrna P., Hlavenka P., Poterya V., Pysanenko A., Bano G., Glosík J.: *High-resolution cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy on hydrogen plasma at room temperature*, Czech J Phys Suppl D; **52**, D695-D704, 2002
- [40] Macko P., Bano G., Hlavenka P., Plašil R., Poterya V., Pysanenko A., Votava O., Johnsen R., Glosík J.: *Afterglow studies of H_3^+ ($v = 0$) recombination using time resolved cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy*, Int J Mass Spectr; **233**, 299-304, 2004
- [41] Fox P. J., Scholten R. E., Walkiewicz M. R., Drullinger R. E.: *A reliable, compact, and low-cost Michelson wavemeter for laser wavelength measurment*, Am. J. Phys. **67**, 624- 630, 1999
- [42] Oka T.: *The infrared spectrum of H_3^+ in laboratory and space plasmas*, Rev. Mod. Phys. **64**, 1141–1149, 1992
- [43] Miller S., Tennyson J.: *H_3^+ in space*, Chem. Soc. Rev., **21**, 281, 1992
- [44] McNab I. R.: *The Spectroscopy of H_3^+* , Adv. Chem. Phys. **89**, 1, 1994
- [45] Tennyson J.: *Spectroscopy of H_3^+ : planets, chaos and the Universe*, Rep. Prog. Phys. **58**, 421, 1995
- [46] Millar T. J.: *Deuterium in interstellar space*, Astronomy & Geophysics **46**, 2.29-2.32, 2005
- [47] Hlavenka P., Plašil R., Bano G., Korolov I., Gerlich D., Ramanlal D., Tennyson J., Glosík J., Int. J. Mass Spect. 2004 in press